প্রাথমিক

ভৌত রসায়ন

(B. Sc. ডিগ্রী পাঠ্যক্রমের উপযোগী)

দ্বিতীয় সংস্করণ

সায়েন্স বুক এজেন্সী
P-১০৩বি, লেক টেরেস, কলিকাতা-২৯

বিষয় সূচী

প্রথম বিভাগ—কয়েকটি সাধারণ ভৌত-রাসায়নিক সিস্টেমের ধর্ম

দ্বিতীয় বিভাগ—তাপগতিবিজ্ঞান ও সাম্যাবস্থা

তৃতীয় বিভাগ—তড়িৎরসায়ন ও আয়নীয় সাম্যাবস্থা

বিষয় | পৃষ্ঠা

চতুর্থ বিভাগ—সাম্যাবস্থার প্রতি অগ্রগতি

পঞ্চম বিভাগ—পৃষ্ঠতল রসায়ন

ষষ্ঠ বিভাগ—পদার্থের গঠন

প্রথম বিভাগ

সাধারণ ভৌত-রাসায়নিক সিস্টেমের ধর্ম

The eternal mystery of the world is its comprehensibility
—Albert Einstein ("*Physics and Reality*")

প্রথম অধ্যায়

সাধারণ আলোচনা
(Introduction)

বিজ্ঞানের ক্রমবিকাশ (Growth of Science) **:** বাস্তব অভিজ্ঞতাকে কল্পনার কামারশালে যুক্তির কাঠামোর মধ্যে বাঁধিবার প্রচেষ্টা হইতে বিজ্ঞানের উৎপত্তি। শুধুমাত্র বাস্তব অভিজ্ঞতাই বিজ্ঞান নহে, উহা কেবল বিভিন্ন বিক্ষিপ্ত তথ্যের অবিন্যস্ত সমাবেশ মাত্র। ইহা প্রয়োজনীয় হইলেও আমাদের বিশেষ কৌতূহলের উদ্রেক করে না। মননশীল এবং কল্পনাপ্রবণ প্রাণী হিসাবে মানুষ চেষ্টা করে তথ্যের এই উদ্দামতার মধ্যে শৃঙ্খলা আনিতে, চেষ্টা করে তথ্যগুলিকে একটি সুচারু ছাঁদে বুনিতে, যাহাতে বিভিন্ন তথ্যাবলীর মধ্যে সমন্বয় ও পারস্পরিক সম্পর্ক সুস্পষ্ট ও উজ্জ্বল হইয়া উঠে। জ্ঞানের এই সু-অন্বিত রূপই বিজ্ঞান। এককথায় বিজ্ঞানের সারমর্ম হইল, বিভিন্নতার মধ্যে অভিন্নতা সাধন (*The essence of science is to discover identity in difference*")।

ব্যক্তিগত বুদ্ধির পরিধি সীমিত হওয়ায় এবং পুরুষানুক্রমে সংগৃহীত তথ্যের ভাণ্ডার দিনে দিনে বর্ধিত কলেবর ধারণ করায় বিজ্ঞান স্বতঃই তাহার জয়যাত্রার পথে পরস্পর অনুমুখী শাখাপ্রশাখায় বিভক্ত হইয়া পড়ে। এই শাখা প্রশাখাগুলির অন্তর্বর্তী সীমারেখা অনেক সময়ে নিতান্তই অস্পষ্ট এবং প্রচলিত রীতির উপর নির্ভরশীল বলিয়া স্বভাবতঃই এমন কিছু কিছু সীমান্ত বিষয়ের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায় যাহা একাধিক বিষয়ের সংমিশ্রণে উদ্ভূত।

বৈজ্ঞানিক নিয়মধারারূপে ভৌত-রসায়ন (Physical Chemistry as a Scientific Discipline) **:** ভৌত রসায়ন বিভিন্ন বৈজ্ঞানিক বিষয়ের সীমান্ত-স্থিত এইরূপ একটি প্রত্যন্ত শাখা যাহাতে সূক্ষ্ম গাণিতিক যুক্তি ও পদার্থবিজ্ঞানীদের প্রখর কল্পনাশক্তির সাহায্যে বহু বিভিন্ন রাসায়নিক তথ্যের সুষ্ঠু ও অর্থপূর্ণ ব্যাখ্যা করা হয়।

বিজ্ঞানের অন্যান্য যে কোন শাখার ন্যায় ভৌত রসায়নের ক্রমবিকাশেও সংশ্লেষণ ও বিশ্লেষণ উভয় পদ্ধতিরই ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ ; বিভিন্ন তত্ত্ব ও প্রকল্প অনুমান করিয়া লইয়া তাহার ভিত্তিতে সূক্ষ্ম যুক্তিনির্ভর পথে অগ্রসর হওয়ার ফলেই ভৌত রসায়নের অগ্রগতি সম্ভব হইয়াছে। সুতরাং, ভৌত রসায়নের মূল উদ্দেশ্য হইল সঠিক বৈজ্ঞানিক পদ্ধতি অবলম্বনে বিভিন্ন রাসায়নিক ঘটনা ও তথ্যের কার্যকারণ সম্বন্ধ ও অন্তর্নিহিত তাৎপর্য নির্ণয়।

সূত্র, কপ্রল্প ও তত্ত্ব (Law, Hypothesis and Theory) : বাস্তব পরীক্ষা-নিরীক্ষাই তথ্য সংগ্রহের মূল ভিত্তি এবং পারস্পরিক সাদৃশ্যের ভিত্তিতে বিভিন্ন তথ্যাদির শ্রেণীবিভাগকালে এমন কিছু কিছু ধারণার সাক্ষাৎ পাওয়া যায় যাহা কোন নির্দিষ্ট শ্রেণীর সকল তথ্যাদির ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হইতে দেখা যায়। যদি এইরূপ কোন সাধারণ ধারণা বহু সংখ্যক তথ্যের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হয় এবং কোন ক্ষেত্রেই যদি উহার কোনরূপ ব্যতিক্রম লক্ষিত না হয়, তাহা হইলে উহাকে সূত্র (Law) নামে অভিহিত করা হয়। ভর-সংরক্ষণ সূত্রটি প্রকৃত অর্থেই একটি সূত্র, কারণ উহার নিজস্ব পরিধির মধ্যে উহা সকল ক্ষেত্রেই সর্বদা প্রযোজ্য বলিয়া লক্ষ্য করা গিয়াছে।

বিজ্ঞানের অগ্রগতিতে আর একটি বৈজ্ঞানিক পদ্ধতির অবদান যথেষ্ট গুরুত্বপূর্ণ। এমন একটি কাল্পনিক মডেল অনুমান করা হইয়া থাকে যাহার নিজস্ব ধর্মের সহিত পরীক্ষণীয় সিস্টেমের ধর্ম যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ। এইরূপ অনুমানকে **প্রকল্প** (Hypothesis) বলা হয়, এবং প্রকল্পের সত্যতা ধরিয়া লইয়া তাহার ভিত্তিতে বাস্তব তথ্যাদিকে ব্যাখ্যা করার চেষ্টা করা হয়।

প্রকল্প যদিও নিতান্তই কল্পনা-ভিত্তিক, কিন্তু উহাকে কোন প্রকারেই অবাস্তব অলীক কল্পনা বা পাণ্ডিত্যের বৃথা আস্ফালন বলিয়া গণ্য করা উচিৎ নহে। বস্তুতঃ-পক্ষে, বৈজ্ঞানিক অগ্রগতিতে প্রকল্পের অবদান যথেষ্ট গুরুত্বপূর্ণ। নূতন নূতন পরীক্ষানিরীক্ষার ভিত্তিতে যদি কোন প্রকল্পের কার্যকারিতা যথেষ্ট নহে বলিয়া প্রতিপন্ন হয়, তাহা হইলে হয় উহাকে বাতিল করা হয়, অথবা উপযুক্তভাবে সংশোধিত করা হয়। কিন্তু তাহার ফলাফল যাহাই হউক না কেন, অন্তিম বিচারে ইহাতে বিজ্ঞানের কিছু লাভই ঘটে, কারণ আমাদের জ্ঞানের ভাণ্ডার ইহাতে নবীন তথ্যে সমৃদ্ধ হয়। সুতরাং, কোন প্রকল্পের অতীত ভূমিকা যতই গুরুত্বপূর্ণ ও সার্থক হউক না কেন, উহার ব্যর্থতা প্রথম লক্ষিত হইবামাত্রই উহার উপযুক্ত সংশোধন প্রয়োজন। "সুতরাং, প্রকল্প কখনই অন্তিম লক্ষ্য নহে, উহা অন্তিম লক্ষ্যে উপনীত হইবার একটি উপায় মাত্র"।

কোন প্রকল্প কোন নির্দিষ্ট শ্রেণীভুক্ত সকল তথ্যাদির ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইলে উহাকে একটি তত্ত্বের (Theory) স্তরে উন্নীত করা হয়। প্রকল্প ও তত্ত্বের পার্থক্য এই যে, "প্রকল্প খণ্ডিত মানসিক চিত্র বা অনুমান মাত্র, কিন্তু তত্ত্ব পরস্পর-সংবদ্ধ বিভিন্ন অনুরূপ বিষয়ক ধারণার মিলিত রূপ।" তত্ত্ব ও সূত্রের প্রধান পার্থক্য এই যে, তত্ত্ব প্রায়শঃই পদার্থের গঠন সম্বন্ধীয় বিভিন্ন ধারণাকে ভিত্তি করিয়া স্থাপিত, কিন্তু সূত্র বিভিন্ন প্রাকৃতিক সিস্টেমের আচরণের সংক্ষিপ্ত প্রকাশভঙ্গী মাত্র।

তত্ত্ব (প্রকল্প তো বটেই) কাল্পনিক হওয়া সত্ত্বেও যথেষ্ট সুফলপ্রসূ—ইহা ইলেকট্রনের আবিষ্কর্তা জে. জে. টম্‌সন (J J. Thomson) অতি সুন্দরভাবে প্রকাশ করিয়াছেন : ভৌতবিজ্ঞানীদের দৃষ্টিতে তত্ত্ব অনুশাসন নহে, বরং রীতিমাত্র. ইহার লক্ষ্য হইল, আপাত-বহুমুখী বিষয়সমূহের মধ্যে সংযোগ স্থাপন, সুসংবদ্ধকরণ এবং, সর্বোপরি নূতন পরীক্ষা নিরীক্ষার প্রস্তাবনা, উদ্দীপনা ও পরিচালনা। ("From the viewpoint of the physicist, a theory is a matter of policy rather than a creed, its object is to connect or co-ordinate apparently diverse phenomena and above all to suggest, stimulate and direct experiment"—J J Thomson.)

ভৌত রসায়নের মূল প্রশাখাসমূহ (Main Streams of Physical Chemistry) : ভৌত রসায়নের অন্তর্ভুক্ত বিষয়সমূহের মধ্যে দুইটি বিষয় সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ, যথা রাসায়নিক সাম্যাবস্থা ও রাসায়নিক গতিতত্ত্ব। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, ভৌত রসায়নের মুখ্য উদ্দেশ্য হইল কোন নির্দিষ্ট রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার অবস্থান কোথায় এবং বিক্রিয়াটি নির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় কত দ্রুত এই সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় তাহা নির্ণয় করা। তাপগতিবিজ্ঞানের সাহায্যে অন্ততঃ নীতিগতভাবে প্রথম সমস্যাটির সন্তোষজনক সমাধান করা সম্ভব হইয়াছে এবং শিল্পভিত্তিক গুরুত্বপূর্ণ দ্বিতীয় সমস্যাটির সমাধানের দিকেও ইদানীং যথেষ্ট সন্তোষজনক অগ্রগতি ঘটিয়াছে। ইহা ব্যতীত, পারমাণবিক গঠন সম্বন্ধীয় বিশদ জ্ঞানের ভিত্তিতে ভৌত রসায়নবিদগণ রসায়নের সর্বাধিক মূলগত সমস্যা সমাধানেও যথেষ্ট কৃতিত্ব দেখাইয়াছেন, যথা পরমাণুসমূহ কি ভাবে ও কেন পরস্পর মিলিত হয়।

উল্লিখিত এই সকল বিষয় এবং আরও কিছু কিছু প্রাথমিক বিষয়বস্তু, যাহাদের মূলগত তাৎপর্য অপেক্ষাকৃত কম হইলেও বাস্তব গুরুত্ব প্রায়শঃই অধিক, তাহা এই গ্রন্থে প্রারম্ভিক স্তরে আলোচনা করা হইবে।

দ্বিতীয় অধ্যায়

আদর্শ গ্যাস ও উহার গতীয়-আণবিক তত্ত্ব

(The Ideal Gas and its Kinetic-Molecular Theory)

গ্যাসের প্রকৃতি (The Nature of Gases) : তাপমাত্রা স্থির রাখিয়া যে সমসত্ত্ব পদার্থের উপর প্রযুক্ত চাপ ক্রমাগত হ্রাস করিতে থাকিলে উহার আয়তন অবাধে ক্রমশঃ বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইয়া আয়তনের চরম বৃদ্ধি ঘটিতে পারে, তাহাকে **গ্যাস** (Gas) বলা হয়। গ্যাসের আর একটি বিশেষ ধর্ম হইল, একাধিক বিভিন্ন গ্যাস যে-কোন অনুপাতে পরস্পরের সংস্পর্শে আসিলে অতি দ্রুতগতিতে পরস্পরের মধ্যে পরিব্যাপ্ত (diffused) হইয়া একটি সমসত্ত্ব মিশ্রণ গঠন করে।

কঠিন ও তরল অবস্থা হইতে গ্যাসীয় অবস্থার বিশেষ প্রভেদ এই যে, তুলনামূলকভাবে গ্যাসের ঘনত্ব অনেক কম এবং সঙ্কোচনশীলতা (Compressibility) অনেক বেশী। সাধারণভাবে বলা যায়, চাপ ও তাপের সাধারণ অবস্থায় গ্যাসের তুলনায় তরলের ঘনত্ব প্রায় হাজার গুণ অধিক, অর্থাৎ **গ্যাসের ঘনত্ব তরলের প্রায় এক-সহস্রাংশ মাত্র।** আমরা অনেকসময় বাতাসের বা গ্যাসের যে ওজন আছে তাহা ধর্তব্যের মধ্যেই আনি না। কিন্তু প্রকৃতপক্ষে এইরূপ ধারণা ঠিক নহে। একটি ছোট ঘরের (10′ × 12′ × 10′) মধ্যে যে বাতাস আছে, তাহার ওজনও কমবেশী 100 পাউণ্ড। সংকোচনশীলতার বিচারে এই পার্থক্য আরও সুস্পষ্ট ; সাধারণতঃ তরল অপেক্ষা গ্যাস প্রায় এক লক্ষগুণ অধিক সংকোচনশীল।

প্রথমেই ইহা স্পষ্টভাবে বুঝিয়া লওয়া প্রয়োজন যে, তরল ও গ্যাসীয় অবস্থার মধ্যে কোন সুস্পষ্ট সীমারেখা টানা সম্ভব নহে এবং কোন কোন রূপান্তরের সন্ধিক্ষণে কখন একটি ভৌত অবস্থার অবসান ও অপরটির আরম্ভ হইতেছে তাহাও বলা অত্যন্ত কঠিন। এই বিষয়টি পঞ্চম অধ্যায়ে বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে।

গ্যাস সূত্রসমূহ (The Gas Laws) : গ্যাসের সম্বন্ধে একটি অতীব চমকপ্রদ তথ্য হইল যে, তাহাদের রাসায়নিক প্রকৃতির বিভিন্নতা সত্ত্বেও তাহারা তাহাদের ভৌত ধর্ম-সম্পর্কিত কয়েকটি অতি সরল সূত্র মোটামুটিভাবে মানিয়া চলে। নিম্নলিখিত তিনটি সাধারণ সূত্র যে-কোন গ্যাসের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য :

1. **বয়েল সূত্র** (Boyle's Law), 1662—**স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন উহার উপর প্রযুক্ত চাপের সহিত**

ব্যস্তানুপাতিক (**inversely proportional**) ; সূত্রটিকে বীজগাণিতিক ভাষায় এইভাবে প্রকাশ করা যায় :

$$\therefore\ V \propto \frac{1}{P}\ ;\ \therefore\ PV = \text{ধ্রুবক রাশি (স্থির তাপমাত্রায়)} \quad ...(2{\cdot}1)$$

(লক্ষ্য করিতে হইবে. $\propto$ চিহ্নটির অর্থ 'সমানুপাতিক')

2. **চার্লস সূত্র** (Charles' Law), 1787, অথবা **গে-লুসাক সূত্র** (Gay-Lussac's Law), 1802 —**স্থির চাপে প্রতি ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড তাপমাত্রা পরিবর্তনের ফলে সকল গ্যাসের আয়তন শূন্য ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড (0°C) তাপমাত্রায় উহাদের নিজ নিজ আয়তনের সমপরিমাণ ভগ্নাংশিক হারে প্রসারিত কিম্বা সংকুচিত হয়।** সূত্রটির মূল বক্তব্য হইল, স্থিরচাপে V-কে যদি লেখচিত্রে t-র বিপরীতে অঙ্কন করা হয় (t, তাপমাত্রা যে কোন স্কেলে) তবে একটি ধনাত্মক ঢালের (অর্থাৎ ঊর্ধ্বগামী) সরলরেখা পাওয়া যাইবে (fig. 2)। এবং, ঐ ঢালের মান হইবে 0°C-তে ঐ গ্যাসের আয়তনের একটি বিশিষ্ট ভগ্নাংশ ; এই ভগ্নাংশকে সাধারণতঃ α ($=1/273{\cdot}1$) দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

ধরা যাক, 0°C ও t°C তাপমাত্রায় কোন গ্যাসের আয়তন যথাক্রমে V_0 ও V_t ;

$$\therefore\ \text{আয়তন বৃদ্ধি} = V_t - V_0$$

$$\therefore\ \text{তাপমাত্রাগত আয়তন বৃদ্ধির হার} = \frac{V_t - V_0}{t}$$

চার্লস্ সূত্র অনুসারে এই হার $V_0 \times \alpha$-এর সমান।

$$\text{সুতরাং,}\quad \frac{V_t - V_0}{t} = V_0 \times \alpha$$

$$\text{সুতরাং,}\quad V_t = V_0(1 + \alpha t) \qquad \dots\ \dots \quad (2{\cdot}2)$$

বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষার দ্বারা দেখা গিয়াছে, $\alpha = \frac{1}{273{\cdot}1}$; সুতরাং 2·2 নং সমীকরণকে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{273{\cdot}1 + t}{273{\cdot}1}$$

তাপমাত্রা পরিমাপের জন্য যদি এমন একটি নূতন ধরণের স্কেল উদ্ভাবন করা যায় যাহা $-273{\cdot}1$°C হইতে শুরু করা হইয়াছে (অর্থাৎ $-273{\cdot}1$°C তাপমাত্রাকে যে স্কেলে 0° ধরা হইয়াছে), এবং যাহার বিভাগ (graduation) সেন্টিগ্রেড স্কেলের বিভাগের সমান. তাহাকে **তাপমাত্রার চরম স্কেল** (Absolute Scale of Temperature) বলা হয় , এই স্কেলের তাপমাত্রাকে T চিহ্ন দ্বারা নির্দেশ করা হয়। সেন্টিগ্রেড ও চরম স্কেলে কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রার মান যদি যথাক্রমে t ও T

হয়, তাহা হইলে বুঝা যায়, $T=t+273 \cdot 1$। সুতরাং পূর্বোল্লিখিত সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{V_t}{V_0}=\frac{T}{T_0}\ ;\ \text{অর্থাৎ}\ \frac{V_2}{V_1}=\frac{T_2}{T_1} \qquad (2\ 3)$$

অতএব, চার্লস সূত্রকে নিম্নলিখিত ভাবেও প্রকাশ করা যায় : **স্থির চাপে নির্দিষ্ট পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন উহার চরম তাপমাত্রার সহিত সমানুপাতিক।** ইহা হইতে বুঝা যায়, গ্যাসীয় আয়তন ও চরম তাপমাত্রার পারস্পরিক সম্পর্কের গ্রাফ আঁকিলে একটি **মূলবিন্দুগামী সরলরেখা** পাওয়া যাইবে। তাপমাত্রার অন্যান্য স্কেলের ক্ষেত্রেও সরলরৈখিক গ্রাফ পাওয়া যায় সত্য, কিন্তু সেই সকল ক্ষেত্রে সরলরেখাটি মূলবিন্দুগামী হয় না (Fig. 2)।

তাপমাত্রার চরম স্কেল বিজ্ঞানী লর্ড কেলভিন (Lord Kelvin) প্রথম উদ্ভাবন করিয়াছিলেন বলিয়া তাঁহার নামানুসারে চরম তাপমাত্রাকে ডিগ্রী কেলভিন (Degree Kelvin) বলা হয় এবং °K চিহ্ন দ্বারা সূচিত করা হয়।

3. তাপমাত্রা ও চাপের পারস্পরিক সম্পর্ক : **আয়তন স্থির রাখিলে নির্দিষ্ট পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের চাপ উহার চরম তাপমাত্রার সহিত সমানুপাতিকভাবে পরিবর্তিত হয়।** সূত্রটিকে বীজগণিতের ভাষায় এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :—

$$P \propto T\ ,\ \text{অর্থাৎ}\ \frac{P}{T} = \text{ধ্রুবক (স্থির আয়তনে)} \qquad (2\ 4)$$

গ্যাসীয় ধর্ম সম্পর্কিত উপরোক্ত সূত্র তিনটি পরস্পর নির্ভরশীল, এবং যে-কোন দুইটি সূত্রের সাহায্য লইয়া অপর সূত্রটি অতি সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে।

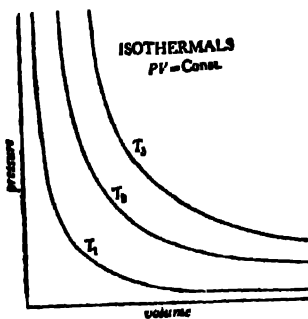



Fig. 1—আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় রেখা (বয়েল সূত্র), $T_3>T_2>T_1$

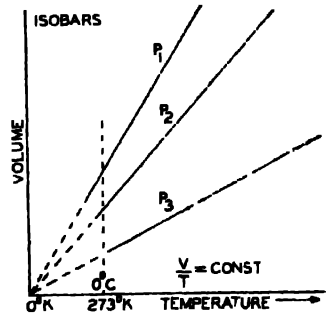



Fig. 2—আদর্শ গ্যাসের সমচাপীয় রেখা (চার্লস সূত্র) $p_3>p_2>p_1$

স্থিরতাপে গ্যাসীয় আয়তন ও চাপের পারস্পরিক সম্পর্কের (বয়েল সূত্র) গ্রাফ আঁকিলে আয়তক্ষেত্রিক হাইপারবোলা (rectangular hyperbola) ধরনের

বক্ররেখা পাওয়া যায় ; ইহাকে **সমতাপীয়** (isothermal) বলা হয় (Fig 1)।

অনুরূপভাবে, স্থিরচাপে চরম তাপমাত্রার সহিত গ্যাসীয় আয়তনের পারস্পরিক সম্পর্কের গ্রাফ আঁকিলে অক্ষদ্বয়ের প্রতি আনত মূলবিন্দুগামী সরলরেখা পাওয়া যায় ; এই রেখাকে **সমচাপীয়** (isobar) বলা হয় (Fig 2)। ইহা হইতে বুঝা যায় যে, 'চরম শূন্য' তাপমাত্রায় যে-কোন গ্যাসের আয়তন তত্ত্বীয় বিচারে সম্পূর্ণ লুপ্ত হওয়া উচিত। অবশ্য বাস্তবক্ষেত্রে 'চরম শূন্য' তাপমাত্রায় পৌছানর অনেক আগেই যে-কোন গ্যাস তরলীভূত হইয়া পড়ে এবং ফলতঃ এই তত্ত্বীয় সিদ্ধান্ত বাস্তবে কখনই রূপায়িত হইতে দেখা যায় না।

বয়েল ও চার্লস সূত্রের সমন্বয় : বয়েল ও চার্লস সূত্র দুইটিকে সাধারণ বীজগাণিতিক পদ্ধতির সাহায্যে একটিমাত্র সমীকরণে সমন্বিত করা যাইতে পারে।

ধরা যাক, নির্দিষ্ট পরিমাণ কোন গ্যাসের চাপ, আয়তন ও চরম তাপমাত্রা যথাক্রমে P, V ও T ; তাহা হইলে

বয়েল সূত্র অনুসারে, $V \propto \frac{1}{P}$, (স্থির তাপমাত্রায়),

চার্লস সূত্র অনুসারে, $V \propto T$ (স্থির চাপে) ;

সুতরাং, চাপ, আয়তন ও তাপমাত্রার সব কয়টিই যখন একই সঙ্গে পরিবর্তিত হয়, তখন—

$$V \propto \frac{1}{P} \times T$$

অর্থাৎ, $V =$ ধ্রুবক $\times \frac{T}{P}$; অর্থাৎ $\frac{PV}{T} =$ ধ্রুবক (ধরা যাক, k)

অর্থাৎ, $$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = k \qquad \cdots \qquad .. \qquad (2\cdot5a)$$

অর্থাৎ, $$PV = kT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (2\cdot5)$$

ইহা হইতে বুঝা যায় যে, **নির্দিষ্ট পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের চাপ ও আয়তনের গুণফল উহার চরম তাপমাত্রার সহিত সমানুপাতিক।**

মোল (Mole) : যে-কোন পদার্থের আণবিক ওজন গ্রাম-এককে প্রকাশ করিলে উহাকে **মোল** বা গ্রাম-অণু বলা হয়। 1 মোল হাইড্রোজেন বলিতে উহার 2 গ্রাম ওজন-পরিমাণকে বুঝায় , 32 গ্রাম ওজন-পরিমাণ অক্সিজেনকে 1 মোল অক্সিজেন বলা হয়।

মোল বা গ্রাম-অণুর সংজ্ঞা লইয়া অধুনা অনেক বাদানুবাদ হইয়াছে। অধিকাংশের স্বীকৃত সংজ্ঞা হইল যে, 12 গ্রাম কার্বনে (^{12}C) যতগুলি পরমাণু আছে

ততগুলি অণু, পরমাণু বা পরমাণু সমষ্টির ওজন-পরিমাণকে ঐ অণু, পরমাণু বা পরমাণু-সমষ্টির মোল বলা হইবে। অর্থাৎ, অ্যাভোগাড্রো সংখ্যার সমসংখ্যক অণুর বা পরমাণুর ওজন-পরিমাণই হইল উহার মোল। উদাহরণস্বরূপ, কার্বনের (^{12}C) মোল হইল $12\ g\ mol^{-1}$, $^{12}C^{16}O_2$ কার্বন ডাই-অক্সাইডের মোল হইল $44\ g\ mol^{-1}$, ইত্যাদি।

আদর্শ গ্যাস সমীকরণ (Ideal Gas Equation)**:** নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় কোন গ্যাসের আয়তন স্বভাবতঃই উহার পরিমাণের উপর নির্ভরশীল ; সুতরাং সহজেই বুঝা যায় যে, পূর্বোল্লিখিত সমীকরণের k ধ্রুবকটির মান গ্যাসের পরিমাণের উপর নির্ভর করে। এখন **অ্যাভোগাড্রো প্রকল্প** হইতে আমরা জানি, একই চাপ ও তাপমাত্রায় 1 **মোল** পরিমাণ সকল গ্যাসেরই আয়তন পরস্পর সমান। অতএব, চাপ ও তাপমাত্রার যে অবস্থাতেই গ্যাসীয় আয়তন পরিমাপ করা হউক না কেন, 1 মোল পরিমাণ **সকল গ্যাসের** ক্ষেত্রেই k-এর মান সর্বদা সুনির্দিষ্ট ও পরস্পর সমান। k-এর এই মানকে R চিহ্ন দ্বারা নির্দেশ করা হয় ; ইহাকে **মোলার গ্যাসীয় ধ্রুবক** (Molar Gas Constant) বলা হয়। অতএব 1 মোল পরিমাণ গ্যাসের ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$PV = RT \quad (\text{এক মোল গ্যাসের পক্ষে}) \qquad . \qquad . \qquad (2{\cdot}6)$$

লক্ষণীয় যে, italics P ও V আমরা এক মোলের ক্ষেত্রে ব্যবহার করিব। এবং, সাধারণভাবে P ও V ব্যবহার করিব।

গ্যাসীয় চাপ, আয়তন ও তাপমাত্রার পারস্পরিক সম্পর্ক এই সমীকরণটিতে সুস্পষ্টভাবে প্রকাশিত, ইহাকে আদর্শ গ্যাসের **অবস্থা-বোধক সমীকরণ** কিম্বা অবস্থা-দ্যোতক সমীকরণ (Equation of State) বলা হয়।

শিক্ষার্থিগণের লক্ষ্য রাখিতে হইবে যে, 2·6 নং সমীকরণে (এবং উহারই প্রকারভেদ, 2·7, 2·8 ও 2·9 নং সমীকরণে) বয়েল সূত্র, চার্লস্ সূত্র এবং অ্যাভোগাড্রো নীতি, এই তিনটি গ্যাস সূত্রই বিধৃত হইয়াছে ; অপরপক্ষে, 2·5 নং সমীকরণে এই তিনটির মধ্যে মাত্র প্রথম দুইটিই নিহিত রহিয়াছে।

$PV = RT$ সমীকরণটি 1 মোল পরিমাণ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। কিন্তু n মোল পরিমাণ গ্যাসের ক্ষেত্রে যেহেতু গ্যাসীয় আয়তন পূর্বাপেক্ষা n গুণ বর্ধিত হয়, অতএব এই ক্ষেত্রে সমীকরণটিকে লেখা যাইতে পারে :

$$PV = nRT \qquad .. \qquad .. \qquad .. \qquad (2{\cdot}7)$$

M আণবিক ওজন-বিশিষ্ট g গ্রাম ওজন-পরিমাণ কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে মোল-সংখ্যা, $n = \frac{g}{M}$

সুতরাং, $PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT$ .. .. (2·8)

আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিকে একাধিক বিভিন্ন রূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :—

(i) $PV = RT$. 1 মোল পরিমাণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য .. ... (2·6)

(ii) $PV = nRT$ যে-কোন পরিমাণের (n মোল) ক্ষেত্রে প্রযোজ্য ... (2·7)

(iii) $PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT$...যে-কোন পরিমাণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য ... . (2·8)

(iv) $PM = dRT$. যে-কোন পরিমাণের (ঘনত্ব $= d$) ক্ষেত্রে প্রযোজ্য...(2·9)

উপরের সমীকরণসমূহে P ও V-কে যে-কোন এককে প্রকাশ করা যাইতে পারে (অবশ্য R-এর একক এবং সংখ্যাগত মানও সঙ্গে সঙ্গে অনুরূপভাবে পরিবর্তিত হইবে), কিন্তু তাপমাত্রা T সর্বদাই চরম এককে প্রকাশ করা প্রয়োজন।

আদর্শ গ্যাস সমীকরণ ও বাস্তব গ্যাসসমূহ : $PV=RT$ সমীকরণটি কেবলমাত্র আদর্শ গ্যাসের পক্ষেই সঠিকভাবে প্রযোজ্য ; বাস্তবক্ষেত্রে কোন গ্যাসই এই সূত্রটিকে পুরাপুরি মানিয়া চলে না। উচ্চচাপে তো নহেই, এমনকি সাধারণ চাপেও কিছুটা প্রভেদ বর্তমান। ইহা নীচের তালিকা দেখিলে স্পষ্টই বুঝা যাইবে। এই ত্রুটি সত্ত্বেও পরবর্তী বিভিন্ন বিষয়ের আলোচনাকালে বাস্তব গ্যাস-সমূহের ক্ষেত্রে আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিই আমরা ব্যবহার করিব, কারণ আমাদের আলোচ্য বিষয়ের ক্ষেত্রে উভয়ের পার্থক্য নিতান্তই সামান্য। সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে, বাস্তব গ্যাসসমূহের গড় আচরণ এই সূত্রটি দ্বারা মোটামুটিভাবে প্রকাশিত হইয়াছে, অর্থাৎ এই সূত্রটি বিভিন্ন বাস্তব গ্যাসের পক্ষে নীতিগতভাবে অনুসরণযোগ্য একটি আচরণবিধি মাত্র।

প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ কয়েকটি বিভিন্ন গ্যাসের *PV*-এর মান (সি. সি. বায়ুচাপ)

গ্যাস		মান	গ্যাস		মান
আদর্শ গ্যাস	—	22,413	আর্গন	—	22,390
হাইড্রোজেন	—	22,432	ক্লোরিন	—	22,063
হিলিয়াম	—	22,396	কার্বন ডাইঅক্সাইড	—	22,263
নাইট্রোজেন	—	22,403	ইথেন	—	22,172
অক্সিজেন	—	22 392	ইথিলীন	—	22,246
অ্যামোনিয়া	—	22,094	অ্যাসিটিলীন	—	22,085

ইহা বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, **অতি নিম্নচাপে সকল গ্যাসের PV-এর মান একই এবং ইহা আদর্শ গ্যাসের মান, RT-এর সমান।** সহজভাবে বলা যাইতে পারে, যে-কোন গ্যাসের PV-এর মান আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা বেশী বা কম যাহাই হউক না কেন, চাপ হ্রাসের সঙ্গে সঙ্গে এই মান ক্রমশঃ পরিবর্তিত হইয়া

অবশেষে আদর্শ গ্যাসের মান RT-তে পৌঁছায় , এই অবস্থায় উপনীত হইবার পর চাপ আরও অধিক হ্রাস করা হইলেও এই মান আর পরিবর্তিত হয় না (৩৬ পৃষ্ঠায় অ্যামাগা-রেখা দ্রষ্টব্য)। সুতরাং, প্রায় শূন্য চাপে সকল বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রেই আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিকে অন্তিম বিচারে প্রযোজ্য মনে করা যাইতে পারে।

আদর্শ গ্যাস সমীকরণের একটি ভিন্ন রূপ : গ্যাসের ঘনত্বকে সমীকরণের অঙ্গীভূত করিবার উদ্দেশ্যে আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতরূপে লেখা যাইতে পারে :

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT \text{; অর্থাৎ } P = \left(\frac{g}{V}\right)\frac{RT}{M} = d\frac{RT}{M}$$

$$\left[\text{যেহেতু } d = \text{ঘনত্ব} = \frac{\text{ভর}}{\text{আয়তন}} = \frac{g}{V}\right] \quad \therefore \quad PM = dRT$$

উপরের সূত্রটি হইতে বুঝা যাইতেছে যে, স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট পরিমাণ কোন গ্যাসের ঘনত্ব উহার উপর প্রযুক্ত চাপের সহিত সমানুপাতিক : P/d ধ্রুবক। যে গ্যাসের বিভিন্ন বিন্দুতে চাপ অসমান তাহার ক্ষেত্রে এই সমীকরণটি প্রয়োগ করা যাইতে পারে। পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলের বিভিন্ন বিন্দুতে বায়ুর ঘনত্ব এবং বায়ুমণ্ডলের ওজনজনিত চাপ বিভিন্ন ; কিন্তু কোন নির্দিষ্ট বিন্দুতে বায়ুর চাপ ও ঘনত্ব উপরের সূত্রটি দ্বারা পরস্পর সম্পর্কিত।

মোলার গ্যাসীয় ধ্রুবক, R-এর মাত্রা (Dimension of the Molar Gas Constant, R) : গ্যাসীয় ধ্রুবক, R , শুধু একটি সংখ্যা মাত্র নহে, ইহার সুনির্দিষ্ট মাত্রা (dimension) আছে : শক্তি/ডিগ্রী/মোল ; সুতরাং বিভিন্ন এককে প্রকাশ করিলে R-এর সংখ্যাগত মানও বিভিন্ন হইবে। গ্যাসীয় ধ্রুবক, R-এর মাত্রা নিম্নলিখিতভাবে সহজেই প্রমাণ করা যাইতে পারে।

$$\text{মোল পরিমাণ আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, } R = \frac{PV}{T} = P \times V \times \frac{1}{T}$$

$$\text{আমরা জানি, } P = \text{চাপ} = \frac{\text{বল}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \frac{\text{ডাইন}}{\text{বর্গ সেন্টিমিটার}}$$

$$V = \frac{\text{আয়তন}}{\text{মোল}} = \frac{\text{ঘন সেন্টিমিটার}}{\text{মোল}}$$

$$\text{অতএব, } R = \frac{\text{বল}}{\text{ক্ষেত্রফল}} \times \frac{\text{আয়তন}}{\text{মোল}} \times \frac{1}{\text{তাপমাত্রা}}$$

$$= \text{বল} \times \text{দূরত্ব} \times \frac{1}{\text{তাপমাত্রা}} \times \frac{1}{\text{মোল}} \left[\text{যেহেতু, } \frac{\text{আয়তন}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \text{দূরত্ব}\right]$$

= কার্য (অর্থাৎ শক্তি) প্রতি ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য।

বিকল্পে লেখা যাইতে পারে,

$$R = \frac{\text{নিউটন} \times \text{ঘন মি.}}{\text{বর্গ মি.} \times \text{তাপমাত্রা}} \text{ (প্রতি মোলের জন্য)}$$

$$= \frac{\text{নিউটন} \times \text{মি.}}{\text{ডিগ্রী}} \text{ (প্রতি মোলের জন্য)}$$

$= \frac{\text{জুল}}{\text{ডিগ্রী}}$ (প্রতি মোলের জন্য)

∴ R = শক্তি প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য

যেহেতু শক্তিকে একাধিক বিভিন্ন এককে প্রকাশ করা যাইতে পারে, যথা—জুল, আর্গ, ক্যালরি, ইত্যাদি, অতএব এই বিভিন্ন পদ্ধতিতে R-এর সংখ্যাগত মানও বিভিন্ন হইবে।

R-এর মান

(i) **সি জি এস্ এককে R-এর মান :** প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় (S T P) 1 মোল পরিমাণ আদর্শ গ্যাসের আয়তন 22.413 লিটার। এই তথ্যের সাহায্যে R-এর মান নিম্নলিখিতরূপে গণনা করা যাইতে পারে :

প্রমাণ চাপ = 76 সে.মি উচ্চতাবিশিষ্ট পারদস্তম্ভের ওজন-জনিত চাপ

$= 76 \times 13.6 \times 981$ ডাইন/বর্গ সে মি.

[পারদের ঘনত্ব = 13.6 গ্রাম/ঘন সে মি. এবং g = 981 ডাইন/সেকেণ্ড^2]

$$\therefore R = \frac{PV}{T} = \frac{76 \times 13.6 \times 981 \times 22.413 \times 1000}{273} \text{ আর্গ/ডিগ্রী/মোল।}$$

$= 8.3143 \times 10^7$ আর্গ/ডিগ্রী/মোল

$= 8.3143$ **জুল/ডিগ্রী/মোল** [যেহেতু, 1 জুল $= 10^7$ আর্গ]

S.I. Unit—যে সমস্ত ছাত্র-ছাত্রীরা আধুনিক S I Unit-এ অভ্যস্ত, তাহাদের পক্ষে এই গণনা অতি সহজ।

$P = 1$ Atmosphere $= 101,325$ Newtons/m^2

$V = 22.413 \times 10^{-3} m^3$/মোল

$$\therefore R = \frac{101,325 \times 22.413 \times 10^{-3}}{273} = 8.3143 \text{ জুল/ডিগ্রী/মোল}$$

(ii) **লিটার-বায়ুচাপ এককে R-এর মান :** গ্যাসীয় চাপকে প্রমাণ বায়ুচাপ (atmosphere) এককে এবং গ্যাসীয় আয়তনকে লিটার এককে প্রকাশ করিলে আমরা পাই :

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22.4}{273} \text{ লিটার-বায়ুচাপ / ডিগ্রী / মোল}$$

$= 0.0821$ **লিটার-বায়ুচাপ / ডিগ্রী / মোল**

(iii) **ক্যালরি এককে R-এর মান ঃ**

$R = 8.32 \times 10^7$ আর্গ/ডিগ্রী/মোল

যেহেতু, 1 ক্যালরি $= 4.18 \times 10^7$ আর্গ (তাপের যান্ত্রিক তুল্যাংক), অতএব আমরা পাই :

$$R = \frac{8.32 \times 10^7}{4.18 \times 10^7} = 1.987 \text{ ক্যালরি/ডিগ্রী/মোল}$$

$= ($ প্রায় $) 2$ ক্যালরি/ডিগ্রি/মোল

(iv) **ইঞ্জিনীয়ারিং এককে R-এর মান ঃ** প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 আউন্স-অণু (আণবিক ওজন আউন্স এককে প্রকাশিত) পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন 22·4 ঘনফুট, এই তত্ত্বের সহিত "1 গ্রাম-অণু গ্যাসের আয়তন 22·4 লিটার"-এর সাদৃশ্য লক্ষণীয়। অতএব লেখা যাইতে পারে :

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{2116.8 \times (22.4 \times 16)}{273} = 2783 \text{ ফুট-পাউণ্ড / ডিগ্রী / মোল}$$

[যেহেতু 1 পাউণ্ড = 16 Oz ; প্রমাণ চাপ = 14.7 পাউণ্ড/বর্গ ইঞ্চ = 14.7 × 144 = 2116.8 পাউণ্ড/বর্গফুট]

ইঞ্জিনীয়ারিং ঘটিত বিবিধ গণনা মোটামুটি সঠিকভাবে খুব তাড়াতাড়ি করিতে হইলে ইহা মনে রাখা প্রয়োজন যে, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1000 ঘনফুট আয়তনবিশিষ্ট গ্যাসাধারে 2.8 পাউণ্ড-অণু পরিমাণ গ্যাস ধরে, কিম্বা 1 আউন্স-অণু গ্যাসের আয়তন 22.4 বর্গফুট।

বিভিন্ন এককে R-এর মান

$R = 8.31 \times 10^7$ আর্গ প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য

$= 8.31$ জুল প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য (S.I. Unit)

$= 0.0821$ লিটার-বায়ুচাপ প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য

$= 82.1$ সি সি.-বায়ুচাপ প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য

$= 1.99$ ক্যালরি প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য

R-এর অন্ততঃ একটি মান শিক্ষার্থীদের অতি অবশ্যই সর্বদা মুখস্থ রাখা প্রয়োজন ; $R = 0.0821$ লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী/মোল—ইহা মনে রাখাই বোধহয় সুবিধাজনক। এই পুস্তকের যাবতীয় গণনাদিতে R-এর এই মান ব্যবহার করা হইয়াছে। কিন্তু যাহারা S.I Unit-এ অভ্যস্ত তাহাদের $R = 8.31$ জুল/ডিগ্রী/মোল মনে রাখিলেই চলিবে। আরও একটি বিষয় স্পষ্টভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন—বিভিন্ন এককসমূহ অনেক সময় বীজগাণিতিক চিহ্নের দ্বারা প্রকাশ করা হয় ; যথা $R = 1.99$ ক্যালরি ডিগ্রী$^{-1}$ মোল$^{-1}$।

আদর্শ গ্যাসের গতীয়-আণবিক তত্ত্ব

গতীয় তত্ত্বের মূল স্বীকৃতিসমূহ (Basic Postulates of the Kinetic Theory): গ্যাসীয় অবস্থার অন্যতম প্রধান বৈশিষ্ট্য হইল, রাসায়নিক প্রকৃতি নির্বিশেষে সকল গ্যাসই কয়েকটি অতি সরল সাধারণ সূত্র মানিয়া চলে; অতএব আশা করা যাইতে পারে যে, সকল গ্যাসের পক্ষেই সমভাবে প্রযোজ্য এমন একটি যান্ত্রিক মডেল উদ্ভাবন করা যাইতে পারে যাহার দ্বারা গ্যাসীয় প্রকৃতির সন্তোষজনক ব্যাখ্যা করা সম্ভবপর। গত শতাব্দীর শেষভাগে ম্যাক্সওয়েল, বোলট্জ্মান, ক্লাউসিয়ুস্ (Maxwell, Boltzmann, Clausius) প্রমুখ কয়েকজন বিজ্ঞানীর সমবেত প্রচেষ্টায় এই প্রকার একটি যান্ত্রিক মডেল উদ্ভাবিত হয়; ইহাই গ্যাসের গতীয় আণবিক তত্ত্ব নামে পরিচিত।

এই তত্ত্বের উদ্ভাবনকালে পদার্থের আণবিক গঠন সম্পর্কে কিছুই জানা ছিল না, কিন্তু তৎসত্ত্বেও গ্যাসীয় প্রকৃতি ব্যাখ্যায় এই তত্ত্ব অত্যন্ত ফলপ্রসূ হইয়াছিল। কয়েকটি মূল স্বীকৃতির উপর গ্যাসের গতীয় তত্ত্বের ভিত্তি স্থাপিত হইয়াছে; এই স্বীকৃতিসমূহ নিম্নে বিবৃত হইল:

(i) **অণুর অস্তিত্ব ও প্রকৃতি**: যে-কোন গ্যাস অগণিত সূক্ষ্মাতিসূক্ষ্ম কণিকার সমবায়ে গঠিত (আধুনিক পারমাণবিক তত্ত্বে এই কণিকাসমূহই অণু নামে পরিচিত)। অণুগুলি গোলাকার, কঠিন ও সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক (elastic), এবং উহাদের মধ্যে পারস্পরিক কোন আকর্ষণ-বিকর্ষণ নাই। যেকোন নির্দিষ্ট গ্যাসের সকল অণুর ভর পরস্পর সমান।

(ii) **অণুর গতি ও সংঘর্ষ**: গ্যাসের অণুসমূহ সর্বদা অতি দ্রুতগতিতে সরলরৈখিক পথে ইতস্তত: সম্ভবপর সকল দিকে ধাবমান থাকে এবং পরস্পরের সহিত ও গ্যাসাধারের গাত্রে উহাদের অবিরাম সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক সংঘর্ষ (perfectly elastic collision) ঘটে। গ্যাসাধারের গাত্রের সহিত অণুসমূহের অবিরাম সংঘর্ষই গ্যাসীয় চাপের উৎপত্তির মূল কারণ।

স্পষ্টত:ই বুঝা যায় যে, গ্যাসীয় আয়তন হ্রাস করা হইলে অণুসমূহের বিচরণ উপযোগী স্থানের স্বল্পতা হেতু উহাদের নিজেদের মধ্যে এবং গ্যাসাধারের গাত্রের সহিত উহাদের সংঘর্ষের সংখ্যা বৃদ্ধি পায় এবং ফলত: গ্যাসীয় চাপ বর্ধিত হয়; গ্যাসীয় আয়তন হ্রাস করিলে উহার চাপ বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হওয়ার ইহাই মূল কারণ।

(iii) **অণুর আয়তন**: অণু অতি ক্ষুদ্র কণিকা; অতএব সাধারণ যে-কোন গ্যাসাধারের আয়তনের তুলনায় অণুসমূহের মোট আয়তন অতি নগণ্য।

ইদানীংকালে বিভিন্ন বাস্তব পরীক্ষানিরীক্ষার সাহায্যে গ্যাসীয় অণুর ব্যাস নির্ণীত হইয়াছে। সাধারণ গ্যাসসমূহের আণবিক ব্যাস 2—5 Å [Å=অ্যাংষ্ট্রম (Ångstrom) একক$=10^{-8}$ সেন্টিমিটার], গ্যাসাধারের আয়তনিক মাত্রার (dimension) তুলনায় ইহা স্পষ্টত:ই অতি নগণ্য।

গতীয় তত্ত্ব এবং গ্যাসীয় সূত্রসমূহ

ধরা যাক, l পার্শ্বদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট একটি ঘনকে কিছু পরিমাণ কোন গ্যাস লওয়া হইয়াছে। মনে করা যাক, এই পাত্রে আবদ্ধ গ্যাসীয় অণুর মোট সংখ্যা n এবং প্রতি অণুর ভর m। সকল অণুই ইতস্ততঃ লক্ষ্যবিহীনভাবে সর্বদা গতিশীল রহিয়াছে, কিন্তু উহাদের সকলের গতিবেগ সমান নহে। ধরা যাক, অণুসমূহের গতিবেগের গড় মান c (গড় গতিবেগ বলিতে সাধারণভাবে যাহা বুঝায়, c অবশ্য প্রকৃতপক্ষে তাহা নহে ; ইহা দ্বারা **গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগ বর্গমূল** নামক একটি ভিন্ন ধরণের গড় বুঝায় ; ১৬ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। গড় গতিবেগের মান যেহেতু c, অতএব মনে করা যাইতে পারে যে, সকল গ্যাসীয় অণুই এই গতিবেগে সম্ভবপর সকল দিকে যদৃচ্ছভাবে ধাবিত হইতেছে। যে-কোন একটি নির্দিষ্ট অণুর গতিবেগ c-কে u, v ও w—এই তিনটি সংগঠক গতিবেগে বিভক্ত করা যাইতে পারে ; এই সংগঠক গতিবেগ তিনটি পরস্পর পরস্পরের উপর লম্ব, এবং ঘনক আধারটির যথাক্রমে AB, AD ও AC বাহুর সহিত সমান্তরাল।

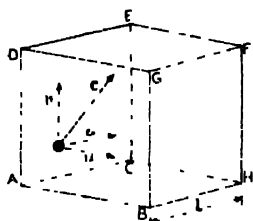



Fig. 3— গতীয় তত্ত্বের প্রতিপাদন

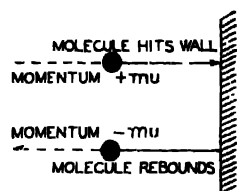



Fig. 4—ঘনকের গাত্রে সংঘর্ষের ফলে অণুর ভরবেগ (momentum) পরিবর্তন

সংগঠক u গতিবেগ AB বাহুর সমান্তরাল বলিয়া ইহা শুধুমাত্র ACED ও BHFG পার্শ্বতলদ্বয়ের উপর ক্রিয়াশীল, অন্যান্য তলের উপর ইহার কোন ক্রিয়া নাই। অণুটি u গতিবেগে আধারের গাত্রে আঘাত করিয়া ঐ একই গতিবেগে প্রতিহত হইয়া ফিরিয়া আসে, কারণ আণবিক সংঘর্ষের প্রকৃতি সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক (elastic), অর্থাৎ সংঘর্ষের ফলে গতিবেগের কোনরূপ পরিবর্তন হয় না। সুতরাং সংঘর্ষের পূর্বে AB দিকে অণুটির ভরবেগ (momentum) হইল $+mu$ এবং সংঘর্ষের পরে ঐ একই দিকে ভরবেগ $-mu$। অতএব প্রতি সংঘর্ষের জন্য ভরবেগের পরিবর্তন = প্রাথমিক ভরবেগ—অন্তিম ভরবেগ $= mu-(-mu)=2mu$।

ঘনকের দুইটি বিপরীত গাত্রের দূরত্ব যদি l সে. মি. হয়, তাহা হইলে বুঝা যায়

যে, প্রতি l সে. মি. পথ অতিক্রম করিবার পর আধারের গাত্রে অণুটির এক একটি সংঘর্ষ ঘটে ; অতএব প্রতি সেকেণ্ডে সংঘর্ষের সংখ্যা $= \frac{u}{l}$। সুতরাং u সংগঠকের জন্য প্রতি সেকেণ্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন = প্রতি সংঘর্ষের ফলে ভরবেগের পরিবর্তন × প্রতি সেকেণ্ডে সংঘর্ষের সংখ্যা $= 2mu \cdot \frac{u}{l} = \frac{2mu^2}{l}$। অনুরূপভাবে, অপর সংগঠকদ্বয় v ও w-এর জন্য প্রতি সেকেণ্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন হইবে যথাক্রমে $\frac{2mv^2}{l}$ ও $\frac{2mw^2}{l}$। অতএব, প্রতি অণুর জন্য প্রতি সেকেণ্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন $= \frac{2m}{l}\left(u^2+v^2+w^2\right)$

$= \frac{2mc^2}{l}$ [যেহেতু, গতিবিদ্যা অনুযায়ী, $c^2 = u^2+v^2+w^2$]

গ্যাসটিতে যেহেতু সর্বমোট n-সংখ্যক অণু বর্তমান, অতএব গ্যাসাধারের গাত্রের উপর মোট ক্রিয়া প্রতি অণুর ক্রিয়ার n গুণ হইবে , অর্থাৎ সকল অণুর জন্য প্রতি সেকেণ্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন হইবে $\frac{2mnc^2}{l}$।

নিউটনের দ্বিতীয় গতিসূত্র হইতে আমরা জানি, কোন বস্তুর উপর প্রযুক্ত বল উহার ভরবেগের পরিবর্তনের হারের সমান। আলোচ্য ক্ষেত্রে ঘনকের ছয়টি অন্তর্গাত্রের উপর প্রযুক্ত মোট বল $= P \times 6l^2$ [P = চাপ = প্রতি একক ক্ষেত্রফলের উপর প্রযুক্ত বল ; l^2 = ঘনকের প্রতি গাত্রের ক্ষেত্রফল]।

$$\therefore\ 6Pl^2 = \frac{2mnc^2}{l}$$

অর্থাৎ, $P = \frac{mnc^2}{3l^3} = \frac{mnc^2}{3V}$ [যেহেতু, আয়তন, $V = l^3$]

অর্থাৎ, $$PV = \tfrac{1}{3}mnc^2 \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (2\cdot10)$$

উপরের সূত্রটি যদিও একটি ঘনক আকৃতির আধারের ক্ষেত্রে প্রতিপন্ন করা হইয়াছে, কিন্তু প্রকৃতপক্ষে ইহা যে-কোন আকৃতির পাত্রের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য ; কারণ যে-কোন পাত্রকেই মূলতঃ বহুসংখ্যক অতি ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র ঘনকের সমষ্টি বলিয়া মনে করা যাইতে পারে। 2·10 নং সমীকরণটি প্রতি ঘনকের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য, কিন্তু যে তলগুলি দুইটি পাশাপাশি ঘনকের সাধারণ অঙ্গ, তাহাদের উভয় পার্শ্বে প্রযুক্ত বিপরীতমুখী চাপ পরস্পরকে প্রশমিত করে এবং ফলতঃ গ্যাসীয় চাপ প্রকৃতপক্ষে শুধুমাত্র প্রান্তিক ঘনকগুলির বহির্মুখী তলের উপর ক্রিয়াশীল হয় , অন্তিম বিচারে এই তলগুলির মোট ক্ষেত্রফল পাত্রের তলসমূহের ক্ষেত্রফলের সমষ্টির সমান।

গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগের বর্গমূল (Root-Mean-Square Speed) : উপরের আলোচনায় গ্যাসীয় অণুসমূহের গড় গতিবেগকে c ধরা হইয়াছে। কিন্তু ইহা প্রকৃত গড় গতিবেগ নহে ; প্রকৃত গড় গতিবেগকে $\bar{c}$ চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়। c-কে বলা হয় **গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগের বর্গমূল** (সংক্ষেপে গড়-দ্বিঘাত-বেগ-মূল)। অণুসমূহের গতিবেগের বর্গের গড় মানের বর্গমূলকে গড়-দ্বিঘাত-বেগ-মূল (RMS speed) বলা হয়। ধরা যাক, দুইটি অণুর গতিবেগ যথাক্রমে প্রতি সেকেণ্ডে 1 ও 7 সেন্টিমিটার ; উহাদের প্রকৃত গড় গতিবেগ $\frac{1+7}{2}=4$ সে. মি./সেকেণ্ড মাত্র, কিন্তু গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগের বর্গমূল $\sqrt{\frac{1}{2}(1^2+7^2)}=5$ সে মি./সেকেণ্ড। উপরের গণনাদিতে গড় গতিবেগ, $\bar{c}$ এর পরিবর্তে গড়-দ্বিঘাতীয় গতিবেগের বর্গমূল c ব্যবহার করিবার কারণ এই যে, গ্যাসের মোট গতিশক্তির পরিমাণ হইল $\frac{1}{2}mnc^2$($\frac{1}{2}mn\bar{c}^2$ নহে)। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, প্রতি সেকেণ্ডে 1 ও 7 সে. মি. গতিবেগবিশিষ্ট অণু দুইটির মোট গতিশক্তির পরিমাণ $\frac{1}{2}m(1)^2+\frac{1}{2}m(7)^2=2\times\frac{1}{2}m(5)^2=$ মোট অণু-সংখ্যা $\times$ $\frac{1}{2}$ (প্রতি অণুর ভর) $\times$ (গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগ-বর্গমূল)^2 $=\frac{1}{2}mnc^2$।

কোন গ্যাসের মোট গতিশক্তি যদি সকল অণুর মধ্যে সমান অংশে ভাগ করিয়া দেওয়া হয়, তাহা হইলে প্রতিটি অণুর যে গতিবেগ হইবে তাহাকেই গড়-দ্বিঘাতীয় বেগ-মূল বলে। ধরা যাক, n-সংখ্যক অণুর গতিবেগ যথাক্রমে c_1, c_2, c_3, c_4 .....c_n ; উহাদের গড় গতিবেগ, $\bar{c}$ ও গড়-দ্বিঘাতীয় গতিবেগ-এর বর্গমূল, c নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\text{গড় গতিবেগ, } \bar{c}=\frac{c_1+c_2+c_3+c_4\cdots\cdots+c_n}{n} \quad \ldots \quad \ldots \quad (2{\cdot}11)$$

$$\text{গড়-দ্বিঘাত-বেগ-মূল, } c=\sqrt{\frac{c_1^2+c_2^2+c_3^2+c_4^2+\ldots+c_n^2}{n}} \quad \ldots \quad (2{\cdot}12)$$

(ক) বয়েল সূত্র প্রতিপাদন : 2·10 নং সমীকরণ $PV=\frac{1}{3}mnc^2$ হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট পরিমাণ যে কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে সমীকরণের দক্ষিণ পার্শ্বের মান অপরিবর্তনীয় ধ্রুবক, কারণ m ও n স্পষ্টতঃ ধ্রুবক সংখ্যা এবং স্থির তাপমাত্রায় গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগের বর্গমূলও ধ্রুবক (c-এর মান বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইলে অণুসমূহের মোট গতিশক্তির বৃদ্ধি সূচিত হয় ; কোন বাহ্যিক উৎস হইতে তাপ গৃহীত না হইলে ইহা সম্পূর্ণ অসম্ভব)।

সুতরাং, স্থির তাপমাত্রায় P V = ধ্রুবক ; ইহাই বয়েল সূত্র।

(খ) চার্লস সূত্র প্রতিপাদন : কোন বাহ্যিক উৎস হইতে তাপ সরবরাহ

দ্বারা গ্যাসের তাপমাত্রা বর্ধিত করা হইলে স্পষ্টতঃ বুঝা যায় যে, গ্যাসীয় অণুসমূহের মোট গতিশক্তির পরিমাণ অবশ্যই বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইবে। সুতরাং, ধরিয়া লওয়া যাইতে পারে যে, গ্যাসীয় অণুর **স্থানান্তর-ঘটিত** (translational) গতিশক্তির গড় মান গ্যাসের তাপমাত্রার পরিমাপক এবং উহা চরম তাপমাত্রার সহিত সমানুপাতিক, অর্থাৎ, গতিশক্তি $\propto T$; অর্থাৎ, গতিশক্তি = ধ্রুবক $\times T$।

আমরা জানি, $PV = \frac{1}{3}mnc^2 = \frac{2}{3}n(\frac{1}{2}mc^2)$।

সুতরাং, $PV = \frac{2}{3} \times$ মোট গতিশক্তি = ধ্রুবক $\times T$ .. (2·13)

ইহাই চার্লস সূত্র।

অণুসমূহের ইতস্ততঃ লক্ষ্যবিহীন অবিরাম গতির জন্য উহারা অনবরত স্থান পরিবর্তন করে। সরলরৈখিক পথে গতি-জনিত শক্তিকে **স্থানান্তর-ঘটিত গতিশক্তি** বলা হয় ; কোন গ্যাসের চরম তাপমাত্রা, T, উহার অণুসমূহের স্থানান্তর-ঘটিত গতিশক্তির মোট পরিমাণের সহিত সমানুপাতিক।

গ্যাসীয় অণুর গতিশক্তি : 2·13 নং সমীকরণটিকে 1 মোল গ্যাসের প্রসঙ্গে প্রয়োগ করিলে এবং নিম্নলিখিতরূপে কিছুটা ভিন্নভাবে লিখিলে আণবিক গতিশক্তি ও চরম তাপমাত্রার পারস্পরিক সম্পর্ক সহজেই বুঝা যাইতে পারে।

প্রতি মোল গ্যাসের মোট গতিশক্তি $= \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}RT$ ... ... (2·14)

স্থানান্তর-ঘটিত গতিশক্তির তিনটি **স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা** (degree of freedom) আছে, অর্থাৎ ইহাকে তিনটি বিভিন্ন দিকে বিভক্ত করা যাইতে পারে ; সুতরাং লেখা যায় :

প্রতি স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার জন্য প্রতি মোলের সমগ্র গতিশক্তি $= \frac{1}{2}RT$ ... (2·15)

প্রতি স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার জন্য প্রতি অণুর গতিশক্তি $= \frac{1}{2}\frac{RT}{N} = \frac{1}{2}kT$ ... (2·16)

[$k \left(= \frac{R}{N}\right)$ ধ্রুবকটিকে **বোল্‌ট্‌জ্‌মান ধ্রুবক** বলা হয়]

যেহেতু একই তাপমাত্রায় সকল গ্যাসের অণু প্রতি গড় গতিশক্তি সমান, অতএব 2·10 সমীকরণ হইতে সহজেই প্রমাণ করা যায় যে, **কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গ্যাসীয় চাপ প্রতি একক আয়তনের অণুসংখ্যার সহিত সমানুপাতিক।** এই তথ্যটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ, কারণ ইহা হইতে বুঝা যায় যে, নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় রাসায়নিক প্রকৃতি নির্বিশেষে বড় বা ছোট সকল অণুই সমান চাপ দেয়। হাইড্রোজেন অণু অপেক্ষা ইউরেনিয়াম হেক্সাফ্লুয়োরাইড অণু একশত সত্তরগুণ অধিক ভারী হওয়া সত্ত্বেও একই তাপমাত্রায় উভয়েই সমান চাপ দেয়। আপাতদৃষ্টিতে ইহা অতি বিস্ময়কর মনে হইলেও এই ধাঁধার সমাধান অতি সহজেই করা যাইতে পারে যদি

আমরা স্মরণ রাখি যে, একই তাপমাত্রায় বড় বা ছোট সকল অণুর স্থানান্তর-ঘটিত গড় গতিশক্তির মান সমান।

ইহা লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, স্থানান্তর-ঘটিত গতিশক্তি ছাড়াও অণুর আরও অন্য ধরণের গতিশক্তিও থাকিতে পারে। অণুটি আপন ভরকেন্দ্রের চতুর্দিকে ঘুরিতে পারে, অথবা অণুটির সংগঠক পরমাণুসমূহ কম্পিতও হইতে পারে; সুতরাং স্থানান্তরঘটিত গতিশক্তি ছাড়াও অণুর ঘূর্ণন-জনিত গতিশক্তি (Rotational kinetic energy) ও কম্পন-জনিত গতিশক্তি (Vibrational kinetic energy) থাকিতে পারে; কিন্তু শুধুমাত্র স্থানান্তর ঘটিত গতিশক্তিই গ্যাসীয় তাপমাত্রার সঠিক পরিমাপক এবং চরম তাপমাত্রার সমানুপাতিক।

(গ) **অ্যাভোগাড্রো সূত্র প্রতিপাদন :** ধরা যাক, দুইটি বিভিন্ন গ্যাসের চাপ, আয়তন ও তাপমাত্রা একই। মনে করা যাক, মোট অণুসংখ্যা এবং প্রতি অণুর ভর প্রথম গ্যাসের ক্ষেত্রে যথাক্রমে n_1 ও m_1 এবং দ্বিতীয় গ্যাসের ক্ষেত্রে যথাক্রমে n_2 ও m_2। যেহেতু গ্যাস দুইটির তাপমাত্রা সমান, অতএব দুইটি গ্যাসেরই প্রতি অণুর গড় গতিশক্তি সমান হইবে। সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$\tfrac{1}{2}m_1c_1^2 = \tfrac{1}{2}m_2c_2^2 \text{ ; অর্থাৎ } m_1c_1^2 = m_2c_2^2$$

2·10 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$PV = \tfrac{1}{3}m_1n_1c_1^2 = \tfrac{1}{3}m_2n_2c_2^2$$

উপরের সমীকরণদ্বয়ের একটিকে অপরটি দ্বারা ভাগ করিলে দেখা যায়, $n_1 = n_2$; **অর্থাৎ, চাপ ও তাপমাত্রার একই অবস্থায় সমান আয়তনের দুইটি বিভিন্ন গ্যাসের মোট অণুসংখ্যা সমান ; ইহাই অ্যাভোগাড্রো সূত্র।** লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, আদর্শ গ্যাস সমীকরণের ন্যায় অ্যাভোগাড্রো সূত্রও বাস্তব গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে পুরাপুরি সঠিকভাবে প্রযোজ্য নহে; একমাত্র শূন্য চাপবিশিষ্ট কাল্পনিক অবস্থায়ই ইহা পুরাপুরি সঠিকভাবে খাটে (পৃঃ ৯ দ্রষ্টব্য)।

(ঘ) **গ্রাহাম সূত্র প্রতিপাদন :** অতি সূক্ষ্ম ছিদ্রযুক্ত পদার্থের মধ্য দিয়া কোন গ্যাসের পরিব্যাপনের হার (Rate of diffusion) নিশ্চয়ই গ্যাসীয় অণুর গতিবেগের সহিত সমানুপাতিক হইবে, অর্থাৎ—

পরিব্যাপনের হার ∝ গড় গতিবেগ, $t \propto c$।

2·10 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$c = \sqrt{\frac{3PV}{mn}} = \sqrt{\frac{3P}{d}} \left[\text{যেহেতু, } \frac{mn}{V} = \frac{\text{ভর}}{\text{আয়তন}} = \text{ঘনত্ব} = d \right]$$

$$\text{পরিব্যাপনের হার} \propto \frac{1}{\sqrt{d}}$$

ইহাই গ্রাহামের পরিব্যাপন সূত্র। এই বিষয়ে ২৩ পৃষ্ঠায় আরও বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে।

(ঙ) গ্যাসীয় অণুর গড় গতিবেগ : $PV = \frac{1}{3}mnc^2$ সমীকরণটিতে c ব্যতীত অপর সকল রাশিগুলির মান জানা আছে বলিয়া উহার মান সহজেই গণনার দ্বারা নির্ণয় করা যাইতে পারে। উদাহরণস্বরূপ, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় অক্সিজেন অণুর গতিবেগ গণনার পদ্ধতি নিয়ে আলোচিত হইতেছে। Eqn. 2·10 এক মোল অক্সিজেনের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$PV = \tfrac{1}{3}mnc^2$$

অর্থাৎ, $c^2 = \dfrac{3PV}{M} = \dfrac{3RT}{M}$; অর্থাৎ, $c = \sqrt{\dfrac{3PV}{M}} = \sqrt{\dfrac{3RT}{M}}$ ... (2·17)

[যেহেতু, 1 মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে মোট ভর, mn=আণবিক ভর, M]

$\therefore \quad c = \sqrt{\dfrac{3 \times 8{\cdot}313 \times 10^7 \times 273}{32}}$ =46,000 সে. মি./সেকেণ্ড

=(প্রায়) $\frac{1}{2}$ কিলোমিটার/সেকেণ্ড

এই গতিবেগ c আসলে গড় দ্বিঘাতীয় গতিবেগ-এর বর্গমূল। প্রকৃত গড় গতিবেগ $\bar{c}$-এর মান ইহা অপেক্ষা অল্প কিছু কম। $\bar{c} = \sqrt{\dfrac{8RT}{\pi M}}$। ইহা লক্ষণীয়, 2·17 নং সমীকরণটিকে $c = \sqrt{\dfrac{3P}{d}}$ এইভাবেও লেখা যাইতে পারে।

সুতরাং বুঝা যাইতেছে যে, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় অক্সিজেন অণুর গতিবেগ প্রতি সেকেণ্ডে প্রায় এক-চতুর্থাংশ মাইল, অর্থাৎ প্রতি ঘন্টায় প্রায় হাজার মাইল। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, সাধারণ অবস্থায় গ্যাসীয় অণুর গতিবেগ শব্দ বা অতিদ্রুত জেটবিমানের গতিবেগের সহিত তুলনীয়। ইহা লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, অণুর গতিবেগ গ্যাসীয় চাপের উপর নির্ভরশীল নহে এবং যে সকল অণুর $\dfrac{T}{M}\left(\text{অর্থাৎ, } \dfrac{\text{তাপমাত্রা}}{\text{আণবিক ভর}}\right)$ এর মান সমান, তাহাদের গতিবেগ একই। যে-কোন পাত্রের এক কোণে কিছু পরিমাণ গ্যাস রাখিলে উহা পাত্রের সমগ্র আয়তন ব্যাপিয়া কেন ছড়াইয়া পড়ে, এমন কি মাধ্যাকর্ষণ বলের বিরুদ্ধেও, তাহা গ্যাসীয় অণুর এইরূপ অত্যুচ্চ গতিবেগ হইতে সহজেই বুঝা যায় ; অণুসমূহের ইতস্ততঃ লক্ষ্যবিহীন দ্রুতগতির জন্য গ্যাসটি অতি সহজেই সমগ্র পাত্রে সমসত্ত্বভাবে পরিব্যাপ্ত হয়।

আমাদের সৌভাগ্য, হয়তো মহান সৃষ্টিকর্তার মহিমাময় পরিকল্পনার অন্যতম বৈচিত্র্য যে, অক্সিজেনের অণুসমূহের গতিবেগ এই পর্যায়ের। এই গতিবেগ যদি উহার কুড়িগুণ বা কিছু বেশী হইত, তবে সমস্ত অক্সিজেন অণুগুলি পৃথিবীর মাধ্যাকর্ষণকে অগ্রাহ্য করিয়া মহাশূন্যের পথে ছুটিয়া পালাইত। একই কারণে

চন্দ্রের মাধ্যাকর্ষণ শক্তি পৃথিবীর শক্তির এক-ষষ্ঠাংশ মাত্র হওয়ায় উহা অক্সিজেন অণুগুলিকে ধরিয়া রাখিবার পক্ষে নিতান্তই দুর্বল এবং সেইজন্যই উহা জীবন প্রতিপালনে অক্ষম একটি মরুদেশে পরিণত হইয়াছে। প্রকৃতপক্ষে, পৃথিবীর উচ্চতর বায়ুস্তরে জলীয় বাষ্পসমূহ সূর্যের অতিবেগুনী রশ্মি বিকীরণের সংস্পর্শে আসিয়া অনবরত হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনে বিয়োজিত হইতেছে ; হাইড্রোজেন অণুসমূহের গতিবেগ উচ্চতর হওয়ায় তাহাদের প্রায় সবগুলিই পৃথিবীর মাধ্যাকর্ষণ ক্ষেত্র পরিত্যাগ করিয়া বাহির হইয়া যায় এবং অক্সিজেন অণুগুলির বেশীর ভাগই আমাদের বায়ুস্তরে রহিয়া যায়।

গ্যাসীয় অণুর অত্যুচ্চ গতিবেগের দরুণ মনে হইতে পারে যে, কোন ঘরের এক কোণে একটি গ্যাস (ধরা যাক, কোন সুগন্ধ) রাখা হইলে প্রায় সঙ্গে সঙ্গেই হয়ত ঘরের অপর প্রান্তে উহার অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যাইবে ; কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে এইরূপ ঘটে না। ইহার কারণ, এক বিন্দু হইতে অপর কোন বিন্দুতে যাওয়ার পথে যে-কোন নির্দিষ্ট অণুর সহিত অপর অণুসমূহের সম্ভবপর সকল কোণে (angle) অসংখ্যবার পারস্পরিক সংঘর্ষ ঘটে এবং ফলতঃ যে-কোন অণুর প্রকৃত গতিপথ অত্যন্ত আঁকাবাঁকা ধরণের ও অণুটির মোট স্থানান্তরের (displacement) তুলনায় বহুগুণ বেশী।

অণু সর্বদা সরলরেখায় চলে এবং উহাদের মধ্যে অবিরাম পারস্পরিক সংঘর্ষ ঘটে—ইহা অতি সরল একটি পরীক্ষার দ্বারা সহজেই প্রমাণিত করা যাইতে পারে (5 নং চিত্র)। বায়ুশূন্য পাত্রের নিম্নাংশে রক্ষিত আয়োডিন উত্তাপ প্রয়োগের প্রায় সঙ্গে সঙ্গেই সরাসরি বিপরীত অংশে সঞ্চিত হয় ; গ্যাসীয় অণুর সরলরৈখিক পথে অতি দ্রুতগতি ইহা হইতে সুস্পষ্ট। অপরপক্ষে, বায়ুপূর্ণ পাত্রটির ক্ষেত্রে ভিন্ন অবস্থা লক্ষ্য করা যায় ; পাত্রটির শুধুমাত্র উপরাংশের পরিবর্তে উহার সর্বত্রই আয়োডিন ধীরে ধীরে সঞ্চিত হয়। ইহার কারণ, এই ক্ষেত্রে বায়ুর অণুর সহিত সংঘর্ষের ফলে আয়োডিন অণুগুলি পূর্বে আলোচিত সরলরৈখিক গতিপথ হইতে বিচ্যুত হইয়া পাত্রের সর্বত্র ছড়াইয়া পড়ে।

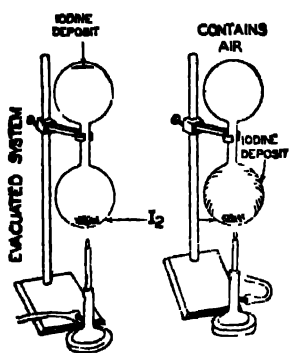



Fig. 5—গ্যাসীয় অণুর সরলরৈখিক গতিপথের পরীক্ষামূলক প্রমাণ

গড় অবাধ পথ (Mean Free Path) : দুইটি পর্যায়ক্রমিক সংঘর্ষের অন্তর্বর্তী কালে গ্যাসীয় অণু যে গড় দূরত্ব অতিক্রম করে তাহাকে **গড় অবাধ পথ** বলা হয়।

CO_2 অণুর ব্যাস প্রায় 4Å এবং গড় অবাধ পথ প্রায় 400Å ; N_2 অণুর ব্যাস ও গড় অবাধ পথ যথাক্রমে 3Å ও 600Å। সুতরাং, দেখা যাইতেছে যে, স্বাভাবিক চাপ ও তাপমাত্রায় পর পর দুইটি সংঘর্ষের অন্তর্বর্তীকালে যে-কোন গ্যাসীয় অণু গড়পড়তা বিচারে উহার আণবিক ব্যাসের প্রায় একশো গুণেরও বেশী দূরত্ব অতিক্রম করে। গ্যাসীয় অণুর গড় অবাধ পথের দৈর্ঘ্য গ্যাসীয় চাপের উপর নির্ভরশীল। চাপ হ্রাস করিলে গড় অবাধ পথের দৈর্ঘ্য অতি দ্রুত হারে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় ; মহাশূন্যে— যেখানে গ্যাসীয় চাপ নিতান্তই স্বল্প, প্রায় 10^{-14} মি. মি.—সেখানে একটি হাইড্রোজেন অণু কয়েক লক্ষ মাইল পথ নির্বিঘ্নে বিনা বাধায় অতিক্রম করিবার পর তবেই উহার সহিত অপর কোন হাইড্রোজেন অণুর সংঘর্ষ ঘটে।

গ্যাসের গতীয়-আণবিক চিত্র (Kinetic-Moleculer Picture of a Gs) : প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় সাধারণ গ্যাসসমূহ, যথা অক্সিজেন বা কার্বন ডাইঅক্সাইডের অবস্থা সম্পর্কে অতি সহজেই একটি সুস্পষ্ট চিত্র কল্পনা করা যাইতে পারে। উহাদের অণুসমূহের ব্যাস প্রায় 4Å এবং পাশাপাশি যে-কোন দুইটি অণুর মধ্যে পারস্পরিক দূরত্ব গড়পড়তা বিচারে, 40Å। অণুগুলির গড় গতিবেগ প্রতি সেকেণ্ডে প্রায় আধ কিলোমিটার এবং যে-কোন অণু গড় বিচারে প্রায় 400Å দূরত্ব (গড় অবাধ পথ) অতিক্রম করিবার পর অপর কোন অণুর সহিত সংঘর্ষে লিপ্ত হয় ; সুতরাং, যে-কোন নির্দিষ্ট অণু উহার কাছাকাছি অনেকগুলি অণুকে ছাড়াইয়া যাইবার পর তবেই উহা অপর কোন অণু দ্বারা বাধাপ্রাপ্ত হয়। যে-কোন অণু প্রতি সেকেণ্ডে প্রায় কয়েক শত কোটি বার (8×10^9) সংঘর্ষে লিপ্ত হয়; অণুর গতিবেগকে গড় অবাধ পথের দৈর্ঘ্য দ্বারা ভাগ করিলে এই সংখ্যা পাওয়া যায়।

(চ) আণবিক গতিবেগের বণ্টনের প্রকৃতি (Distribution of Molecular Velocities) : কোন গ্যাসেই সকল অণুর গতিবেগ সমান নহে, যে-কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে অতি স্বল্প হইতে অতি উচ্চ মানের সকলপ্রকার গতিবেগ যে-কোন গ্যাসে বর্তমান। ইহার কারণ, যদি ধরিয়াও লওয়া হয় যে প্রারম্ভিক অবস্থায় সকল অণুর গতিবেগ সমান ছিল, তাহা হইলেও সম্ভবপর সকল কোণে পারস্পরিক সংঘর্ষের ফলে অণুসমূহের মধ্যে গতিবেগের অসমবণ্টন ঘটে। বিজ্ঞানী ম্যাক্সওয়েল সর্বপ্রথম (1860) এই পরিস্থিতির গাণিতিক বিশ্লেষণ করেন এবং গতিবেগের বণ্টনের প্রকৃতি নির্ধারণ করিতে সক্ষম হন। 0°C ও 100°C তাপমাত্রায় অক্সিজেন গ্যাসের ক্ষেত্রে গতিবেগের বণ্টনের প্রকৃতি 6 নং চিত্র হইতে বুঝা যাইবে। মোট অণুর যে ভগ্নাংশের গতিবেগ c ও $c+dc$-এর মধ্যবর্তী (c-এর অতি স্বল্প বৃদ্ধিকে dc বলা হয়), তাহা c বিন্দুতে অঙ্কিত কোটির (*ordinate*) দৈর্ঘ্য দ্বারা সূচিত হয়। ইহা

লক্ষণীয় যে, অতি স্বল্প বা অতি উচ্চ গতিবেগ বিশিষ্ট অণুর সংখ্যা খুব কম, এবং যে-কোন তাপমাত্রায় অণুগুলির একটি সর্বাপেক্ষা সম্ভাব্য গতিবেগ থাকে। গ্রাফের শীর্ষবিন্দু যে গতিবেগ সূচিত করে সর্বাধিক সংখ্যক অণুর গতিবেগ তাহাই ; এই গতিবেগকে **সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ** (Most probable speed), C_{max} বলা হয়। ইহা লক্ষণীয় যে, তাপমাত্রা হ্রাস করা হইলে বণ্টন-রেখার প্রকৃতি ক্রমশঃ আরও অধিক খাড়া হইতে থাকে এবং সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগের মান হ্রাস পায়।

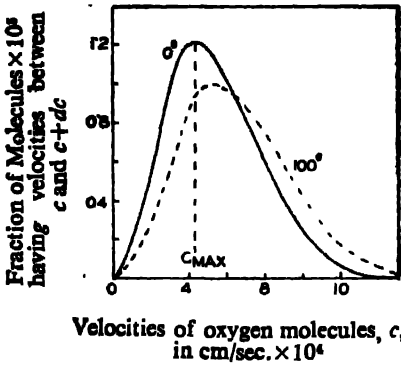



Fig. 6—অক্সিজেনের আণবিক গতিবেগের বণ্টন

অণুর যে ভগ্নাংশের গতিবেগ প্রতি সেকেণ্ডে, ধরা যাক, 50,000 হইতে 60,000 সে. মি.-এর মধ্যবর্তী, তাহা নির্ণয় করিতে হইলে ঐ দুইটি গতিবেগ দ্বারা নির্দেশিত বিন্দুদ্বয়ে দুইটি কোটি অঙ্কিত করা প্রয়োজন। বক্ররেখার নিম্নাংশে নির্দিষ্ট কোটিদ্বয় দ্বারা সীমিত অংশের ক্ষেত্রফল এবং বক্ররেখার নিম্নাংশের সমগ্র ক্ষেত্রফলের অনুপাত লইলে নির্ণেয় ভগ্নাংশের মান পাওয়া যাইবে। ধরা যাক, এই ভগ্নাংশের মান এক তৃতীয়াংশ ; ইহা হইতে বুঝা যায়, যে-কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে মোট অণুর এক-তৃতীয়াংশের গতিবেগ প্রতি সেকেণ্ডে 50,000 ও 60,000 সে. মি.-এর মধ্যবর্তী এবং অপর সকল অণুর গতিবেগ হয় ইহার বেশী, নতুবা কম। মনে করা যাক, এই অণু-সমষ্টিকে অবশিষ্ট অণুসমূহ হইতে পৃথক করিবার উদ্দেশ্যে উহাদের 'লাল' চিহ্নিত করা হইল। ঠিক পরবর্তী মুহূর্তে অথবা কিছু সময় পরে এই 'লাল' অণুগুলির গতিবেগ যে প্রতি সেকেণ্ডে 50,000 ও 60,000 সে. মি.-এর মধ্যবর্তী থাকিবে, তাহা নাও হইতে পারে ; উহাদের গতিবেগের যে-কোন মান হওয়া সম্ভবপর। কিন্তু তখনও এই নির্দিষ্ট গতিবেগবিশিষ্ট অণুর সংখ্যা মোট অণুগুলির এক-তৃতীয়াংশ-ই থাকিবে, কারণ যতগুলি 'লাল' অণু গতিবেগের এই নির্দিষ্ট বিস্তারের বাহিরে আসিবে, অবশিষ্ট অণুসমূহের মধ্য হইতে ঠিক ততগুলি অণু এই বিস্তারের মধ্যে প্রবেশ করিবে। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে,দীর্ঘ সময় ধরিয়া পর্যবেক্ষণ করিলে দেখা যাইবে বিভিন্ন মুহূর্তে কোন নির্দিষ্ট অণুর গতিবেগ বিভিন্ন হইতে পারে, কিন্তু সামগ্রিকভাবে বণ্টনের প্রকৃতি সর্বদা একই থাকে।

তিন প্রকার আণবিক গতিবেগ : গ্যাসের গতীয়-আণবিক তত্ত্বে এ পর্যন্ত তিনটি বিভিন্ন প্রকার আণবিক গতিবেগের পরিচয় পাওয়া গিয়াছে, যথা—

(i) গড় দ্বিঘাতীয় গতিবেগ-এর বর্গমূল, $c=\sqrt{(3P/d)}$ ... ... (2·18)

(ii) প্রকৃত গড় গতিবেগ, $\bar{c}=\sqrt{(8/\pi)(P/d)}$, ... (2·19)

এবং (iii) সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ, $C_{max}=\sqrt{(2P/d)}$ ... ... (2·20)

ইহা লক্ষণীয় যে, $c > \bar{c} > C_{max}$ (১৯ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

(ছ) গ্যাসীয় পরিব্যাপন (diffusion) **ও অনুব্যাপন** (effusion) : অমসৃণ পোর্সেলেন (unglazed porcelain), চাপপিষ্ট গ্রাফাইট, ইত্যাদি বিভিন্ন সছিদ্র পদার্থের মধ্য দিয়া গ্যাসীয় পরিব্যাপনের হার সম্পর্কে বিভিন্ন পরীক্ষা নিরীক্ষার ভিত্তিতে 1833 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী গ্রাহাম নিম্নলিখিত সূত্রটি উদ্ভাবন করেন, (**গ্রাহামের পরিব্যাপন সূত্র** (Graham's Law of Diffusion) : **যে-কোন গ্যাসের পরিব্যাপনের হার উহার ঘনত্বের বর্গমূলের সহিত ব্যস্তানুপাতিক,** অর্থাৎ—

$$\text{পরিব্যাপনের হার} \propto \frac{1}{\sqrt{\text{ঘনত্ব}}} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (2{\cdot}21)$$

অ্যাভোগাড্রো সূত্র অথবা আদর্শ গ্যাস সমীকরণ (2·8) হইতে সহজেই দেখানো যাইতে পারে যে (পৃষ্ঠা ১০, সমীকরণ নং 2·9) গ্যাসের আণবিক ভর উহার ঘনত্বের সহিত সমানুপাতিক ; অতএব গ্রাহামের পরিব্যাপন সূত্রের সাহায্যে যে-কোন দুইটি গ্যাসের আণবিক ভরের তুলনা করা যাইতে পারে :

$$\frac{\text{B গ্যাসের পরিব্যাপনের হার}}{\text{A গ্যাসের পরিব্যাপনের হার}}=\sqrt{\frac{\text{A গ্যাসের আণবিক ভর}}{\text{B গ্যাসের আণবিক ভর}}} \quad \ldots \quad (2{\cdot}22)$$

হাইড্রোজেন সর্বাধিক হালকা গ্যাস বলিয়া অন্যান্য সকল গ্যাস অপেক্ষা ইহার পরিব্যাপন-হার সবচেয়ে বেশী। বিভিন্ন গ্যাসের পরিব্যাপন-হার বিভিন্ন — এই তথ্যের ভিত্তিতে যে-কোন গ্যাস-মিশ্রণের উপাদানসমূহকে পৃথক করা সম্ভবপর। (পরিব্যাপন ধর্মের বিভিন্নতার ভিত্তিতে কোন গ্যাসীয় মিশ্রণের উপাদানসমূহের পৃথকীকরণ বা গাঢ়ীকরণের পদ্ধতিকে অ্যাটমোলিসিস (atmolysis) বলা হয়।) দ্বিতীয় মহাযুদ্ধের সময় গ্যাসীয় পরিব্যাপনের ভিত্তিতে ইউরেনিয়াম মৌলের বিভিন্ন আইসোটোপ পৃথক করা হইয়াছিল এবং এই পদ্ধতি ২৭ নং অধ্যায়ে আলোচিত হইয়াছে।

পরীক্ষামূলকভাবে গ্যাসীয় পরিব্যাপনের হার নির্ধারণ করা বেশ কিছুটা কষ্টসাধ্য। এই কারণে সাধারণতঃ কোন পদার্থের খুব ছোট ছিদ্রের মধ্য দিয়া সমান গড় চাপে দুইটি বিভিন্ন গ্যাসের অনুব্যাপনের (effusion) হার তুলনা করা হয়। পরিব্যাপন ও অনুব্যাপনের মধ্যে পার্থক্য এই যে, বাহ্যিক চাপের সাহায্যে কোন গ্যাসকে একটি

ছোট ছিদ্রের মধ্য দিয়া সজোরে নির্গত করিবার পদ্ধতিকে অনুব্যাপন বলা হয় ; অপরপক্ষে, গ্যাসীয় পরিব্যাপনের ক্ষেত্রে অণুসমূহের ইতস্ততঃ লক্ষ্যবিহীন উচ্চগতির জন্য গ্যাসটি সছিদ্র পদার্থের মধ্য দিয়া স্বতঃ নিক্রান্ত হয়। উভয় পদ্ধতির মধ্যে কোন মূলগত প্রভেদ নাই এবং উভয়ের ক্ষেত্রেই গ্রাহাম সূত্রটি সমানভাবে প্রযোজ্য। বিশুদ্ধ পদার্থ অথবা একাধিক পদার্থের মিশ্রণ, উভয়ের ক্ষেত্রেই অনুব্যাপন পদ্ধতিটি প্রযোজ্য বলিয়া আণবিক ভর নির্ণয়ের উদ্দেশ্যে পরিব্যাপন অপেক্ষা অনুব্যাপন পদ্ধতির প্রয়োগ অধিকতর সুবিধাজনক ও ব্যাপকতর।

ধরা যাক, একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় সমান আয়তন দুইটি বিভিন্ন গ্যাস (A ও B) অনুব্যাপ্ত হইতে যথাক্রমে t_a ও t_b সময় লাগে। অনুব্যাপনের জন্য প্রয়োজনীয় সময় স্বভাবতঃই অনুব্যাপন-হারের সহিত ব্যস্তানুপাতিক ; অতএব লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{t_a}{t_b} = \frac{\text{B-এর অনুব্যাপনের হার}}{\text{A-এর অনুব্যাপনের হার}} = \sqrt{\frac{\text{A-এর আণবিক ভর}}{\text{B-এর আণবিক ভর}}} \quad \ldots (2{\cdot}23)$$

গ্যাসের গতীয়-আণবিক তত্ত্বের ভিত্তিতে গ্রাহাম সূত্রের তাত্ত্বিক প্রতিপাদন ১৮ পৃষ্ঠায় আলোচনা করা হইয়াছে। পরিব্যাপন সংক্রান্ত পরীক্ষার ফলাফল হইতে আণবিক ভর গণনাপদ্ধতি নীচের উদাহরণটি হইতে সহজেই বুঝা যাইবে।

উদাহরণ 1 একটি পাতলা পদার্থের কোন ছোট ছিদ্রের মধ্য দিয়া 100 c. c. বিশুদ্ধ ওজোন গ্যাস 1 মিনিটে অনুব্যাপ্ত হয় ; অনুরূপ অবস্থায় 100 c. c ক্লোরিণের জন্য 72 সেকেণ্ড সময় প্রয়োজন হয়। ক্লোরিনের বাষ্প ঘনত্ব 35·5 হইলে ওজোনের আণবিক সংকেত নির্ণয় কর [O=16, Cl=35·5]।

$$\frac{\text{ক্লোরিনের অনুব্যাপনের হার}}{\text{ওজোনের অনুব্যাপনের হার}} = \sqrt{\frac{\text{ওজোনের ঘনত্ব}}{\text{ক্লোরিনের ঘনত্ব}}} = \sqrt{\frac{\text{ওজোনের আণবিক ভর}}{\text{ক্লোরিনের আণবিক ভর}}}$$

অর্থাৎ, 2. 23 সমীকরণ প্রয়োগ করিলে আমরা পাই, $\frac{60}{72} = \sqrt{\frac{\text{ওজোনের আণবিক ভর}}{2\times 35.5}}$

অর্থাৎ, ওজোনের আণবিক ভর (আনুমানিক) $= \left(\frac{60}{72}\right)^2 \times 2\times 35{\cdot}5 = 49{\cdot}3$

যেহেতু একাধিক অক্সিজেন পরমাণু লইয়া ওজোনের এক-একটি অণু গঠিত, অতএব ওজোনের আণবিক ভর অক্সিজেনের পারমাণবিক ভরের, অর্থাৎ 16-এর কোন পূর্ণ গুণিতক হইতে হইবে। সুতরাং ওজোনের সঠিক আণবিক ভর =48.0, অর্থাৎ ওজোনের আণবিক সংকেত হইল O_3।

অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা (Avogadro Number) : এক গ্রাম-অণু পরিমাণ সকল পদার্থের মোট অণুসংখ্যা সমান, এবং এই সংখ্যাকে অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা (N) বলা হয়। অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা অতীব গুরুত্বপূর্ণ ধ্রুবক রাশি এবং ইদানীং বহু বিভিন্ন পদ্ধতিতে ইহার মান নির্ণয় করা হইয়াছে। অ্যাভোগাড্রো সংখ্যার সর্বাধিক নির্ভরযোগ্য মান হইল 6.023×10^{23}। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, যে-কোন মৌলের

এক-একটি পরমাণুর প্রকৃত ওজন উহার পারমাণবিক ওজনের 1/N গুণ। অনুরূপ-ভাবে একটি অণুর ওজন $=(1/N) \times$ আণবিক ওজন। প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় প্রতি সি. সি. আয়তনে কোন গ্যাসের অণুসংখ্যাকে বলা হয় লশ্‌মীট সংখ্যা (Loschmidt Number)।

অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা এত বড় যে আমরা ইহার সম্বন্ধে সুচারুরূপে ধারণাই করিতে পারি না। ইহাকে এইভাবে বলা যাইতে পারে যে, যদি কোন পদার্থের এক গ্রাম-অণু লওয়া হয়, যেমন 12 গ্রাম কার্বন ^{12}C, এবং পৃথিবীর সমস্ত লোক যদি দৈনিক আট ঘণ্টা প্রতি সেকেণ্ডে একটা এই হারে এই অণুগুলি (অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা) গণনা করে তবে গণনা শেষ করিতে দুই কোটি বৎসর লাগিবে। অন্যভাবে, প্রতিটি অণুকে যদি টেনিস বলের আকারে কল্পনা করা হয় এবং তাহাদের একত্রে স্তূপীকৃত করা হয়, তাহা হইলে সেই স্তূপটি আমাদের পৃথিবীর দশগুণ আকার ধারণ করিবে। সাধারণ চাপে যে কোন গ্যাসে অণু-সংখ্যার বিরাটত্বের সহজেই ধারণা হইতে পারে, যদি মনে রাখা হয় যে পারদের এক কোটি ভাগের একভাগ mm-এর (10^{-7} mm of Hg) মত নিম্নচাপের এক সি. সি. গ্যাসে পৃথিবীর মোট লোকসংখ্যারও (400 কোটিরও বেশী) বেশী অণু থাকে। এমন কি, আন্তঃ গ্রহনক্ষত্রীয় মহাশূন্যের (10^{-14} mm of Hg) অতি গভীর নিম্নচাপেও প্রতি ঘন সে. মি তে কয়েক শত অণু রহিয়াছে।

গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ (Specific Heat of Gases)

C_p ও C_v-এর সংজ্ঞা : কোন গ্যাসের তাপমাত্রা এক ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড বর্ধিত করিতে যে পরিমাণ তাপশক্তি প্রয়োজন, তাহা গ্যাসটির পারিপার্শ্বিক ভৌত অবস্থার উপর নির্ভরশীল। দেখা যায়, কোন গ্যাসকে স্থির চাপে অথবা স্থির আয়তনে রাখিয়া উত্তপ্ত করিলে প্রতি ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড তাপমাত্রা পরিবর্তনের জন্য প্রয়োজনীয় তাপের পরিমাণ বিভিন্ন হইয়া থাকে, অর্থাৎ আপেক্ষিক তাপ বিভিন্ন হয়। সুতরাং যে-কোন গ্যাসের সুনির্দিষ্ট দুই প্রকার আপেক্ষিক তাপ আছে ;—(i) স্থির চাপে প্রাপ্ত আপেক্ষিক তাপকে c_p দ্বারা, এবং (ii) স্থির আয়তনে প্রাপ্ত আপেক্ষিক তাপকে c_v দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

(*i*) গ্যাসীয় চাপ অপরিবর্তিত রাখিয়া এক গ্রাম গ্যাসের তাপমাত্রা এক ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড পরিবর্তিত করিতে যে পরিমাণ তাপশক্তি প্রয়োজন, তাহাকে **স্থির চাপে গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ** (c_p) বলা হয়। অবশ্য চাপ স্থির থাকিবার দরুণ তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে আয়তনের প্রয়োজনানুগ পরিবর্তন ঘটে।

(*ii*) গ্যাসীয় আয়তন অপরিবর্তিত রাখিয়া এক গ্রাম গ্যাসের তাপমাত্রা এক ডিগ্রী সেন্টিগ্রেড পরিবর্তিত করিতে যে পরিমাণ তাপশক্তি প্রয়োজন, তাহাকে **স্থির আয়তনে গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ** (c_v) বলা হয়। এই ক্ষেত্রে আয়তন স্থির রাখিবার দরুণ গ্যাসীয় চাপের প্রয়োজনানুরূপ পরিবর্তন ঘটে।

রাসায়নিক গণনাদিতে পদার্থের ওজন-পরিমাণ সাধারণতঃ মোল-এককে প্রকাশ

করা হয়; সুতরাং সাধারণভাবে আপেক্ষিক তাপের পরিবর্তে গ্যাসের মোলার তাপধারণক্ষমতা (সাধারণতঃ যাহাকে **মোলার তাপ** (Molar heat) বলা হয়) সম্পর্কে বিশেষভাবে আলোচনা করা প্রয়োজন। আপেক্ষিক তাপকে আণবিক ভর দ্বারা গুণ করিলে গুণফলকে বলা হয় **মোলার তাপ** (Molar heat) এবং তাহাকে $C_p = M.c_p$ ও $C_v = M.c_v$ সংকেত দ্বারা প্রকাশ করা হয়। বিশেষ কয়েকটি গ্যাসের মোলার তাপের মান পরবর্তী একটি তালিকায় প্রদর্শিত হইয়াছে। বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, পারদ-বাষ্প ও হিলিয়াম গ্যাসের ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মের যথেষ্ট প্রভেদ সত্ত্বেও উহাদের প্রতি গ্রাম-পরমাণুর তাপধারণক্ষমতা মোটামুটি সমান। গতীয় তত্ত্বের নিয়লিখিত আলোচনার সাহায্যে এই ব্যাপারটি সহজেই বুঝা যাইতে পারে।

আপেক্ষিক তাপ ও গতীয় তত্ত্ব — কোন গ্যাসকে স্থির আয়তনে উত্তপ্ত করিলে প্রযুক্ত তাপশক্তি দুই ভাবে কাজ করে—(*a*) গ্যাসীয় অণুগুলির গতিশক্তি বৃদ্ধি পায়, আবার সঙ্গে সঙ্গে (*b*) গ্যাসটির আন্তঃ-আণবিক শক্তিও বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। গ্যাসের আন্তঃ-আণবিক শক্তি বলিতে অণুসমূহের স্থানান্তর-জনিত গতিশক্তি ভিন্ন অন্য সর্বপ্রকার শক্তিকেই বুঝায়; ইহা আণবিক- ঘূর্ণন-জনিত, পারমাণবিক-কম্পন-জনিত, ইত্যাদি বিভিন্নরূপ হইতে পারে। অতএব,

C_v = 1°C তাপমাত্রা পরিবর্তন-জনিত মোট গতিশক্তির বৃদ্ধি + আন্তঃ-আণবিক শক্তির বৃদ্ধি।

কিন্তু গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব (সমীকরণ নং 2.14) হইতে পাওয়া যায় যে, কোন গ্যাসের 1 মোল পরিমাণের ক্ষেত্রে, $PV = \frac{2}{3}$ গতিশক্তি।

অর্থাৎ, গতিশক্তি $= \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} RT$।

সুতরাং, এই ক্ষেত্রে গতিশক্তির বৃদ্ধি$= \frac{3}{2}$ R [1°C তাপমাত্রা বৃদ্ধির জন্য]

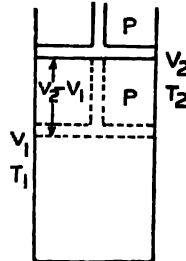
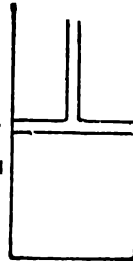
অতএব $C_v = \frac{3}{2} R + a \simeq 3 + a$ (ক্যালরি) ... (2.24)

এখানে আন্তঃআণবিক শক্তির বৃদ্ধিকে (তাপীয় এককে প্রকাশিত) '*a*' ধরা হইয়াছে। যেহেতু তাপীয় এককে R-এর মান প্রায় 2 ক্যালরি, অতএব আদর্শ গ্যাসের C_v-এর মান হইবে প্রায় 3, অথবা ইহার অধিক।

কোন গ্যাসকে স্থির চাপে উত্তপ্ত করিলে উহার আয়তন স্বভাবতঃই বৃদ্ধি পায়; অতএব, এই ক্ষেত্রে প্রযুক্ত তাপশক্তি ব্যয়িত হয় (*a*) গ্যাসীয় অণুসমূহের গতিশক্তি বৃদ্ধি করিতে, (*b*) গ্যাসটির আন্তঃ-আণবিক শক্তি বৃদ্ধির জন্য, এবং (*c*) বাহ্যিক কার্য সম্পাদনে।

অতএব, C_p = 1°C তাপমাত্রা পরিবর্তন-জনিত মোলার গতিশক্তির বৃদ্ধি + আন্তঃ-আণবিক শক্তির বৃদ্ধি + বাহ্যিক কার্য।

তাপ প্রয়োগকালে গ্যাসীয় চাপের মান, P, স্থির রাখিয়া গ্যাসের আয়তন যদি V_1 হইতে বৃদ্ধি পাইয়া V_2 হয়, তাহা হইলে গ্যাসটি দ্বারা সম্পাদিত বাহ্যিক কার্যের পরিমাণ হইবে উহার আয়তনের বৃদ্ধি ও চাপের গুণফল। 7 নং চিত্রের নক্সা হইতে ইহা সহজেই বুঝা যাইতে পারে :

Fig. 7—যথাক্রমে স্থির আয়তনে ও স্থির চাপে কোন গ্যাসকে উত্তপ্ত করা হইতেছে।

1 মোল গ্যাস দ্বারা সম্পাদিত বাহ্যিক কার্য $= P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1$
$= RT_2 - RT_1 = R(T_2 - T_1)$
$= R$ [তাপমাত্রা 1°C পরিবর্তনের জন্য]

$$\therefore C_p = \tfrac{3}{2}R + a + R$$
$$= \tfrac{5}{2}R + a \simeq 5 + a \text{ (ক্যালরি)} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2.25)$$

এখানেও 'a' চিহ্নটির তাৎপর্য পূর্ববৎ একই।

(ক) দ্বিবিধ মোলার আপেক্ষিক তাপের অন্তরফল : যে-কোন গ্যাসের আপেক্ষিক তাপদ্বয়ের অন্তরফল নিম্নলিখিতরূপে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে :

$$C_p - C_v = (\tfrac{5}{2}R + a) - (\tfrac{3}{2}R + a) = R$$
$$= 2 \text{ ক্যালরি [যেহেতু, } R = \text{ প্রায় 2 ক্যালরি]} \quad \dots (2.26)$$

আপেক্ষিক তাপ দুইটির এইরূপ পারস্পরিক সম্পর্কের সত্যতা পরবর্তী তালিকাটি হইতে প্রতিপন্ন হইবে। $C_p - C_v$ যে একটি ধ্রুবক রাশি তাহার তাৎপর্য এই যে, বায়ুমণ্ডলের চাপের বিরুদ্ধে আয়তন বৃদ্ধির ফলে 1 মোল গ্যাস যে পরিমাণ কার্য করে তাহা গ্যাসীয় প্রকৃতির উপর নির্ভর করে না, অর্থাৎ 1 মোল পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের ক্ষেত্রেই সম্পাদিত কার্যের মান সমান।

(খ) আপেক্ষিক তাপদ্বয়ের অনুপাত : গ্যাসের উল্লিখিত দুই প্রকার আপেক্ষিক তাপের অনুপাতকে সাধারণতঃ γ চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয় এবং নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে উহার মান পাওয়া যাইতে পারে (R-এর মান প্রায় 2 ক্যালরি ধরিয়া) :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\tfrac{5}{2}R + a}{\tfrac{3}{2}R + a} = \frac{5 + a}{3 + a} < 1.66 > 1 \quad \dots \quad (2.27)$$

উল্লিখিত ভগ্নাংশটির, $[(5+a)/(3+a)]$, মান সর্বদা 1 এবং 1·66 $(=\tfrac{5}{3})$-এর মধ্যবর্তী থাকে ; সুতরাং, যে-কোন গ্যাসের স্থির চাপে এবং স্থির আয়তনে

আপেক্ষিক তাপদ্বয়ের অনুপাত এমন একটি ভগ্নাংশ হইবে যাহার মান সর্বদা 1 এবং 1·66-এর মধ্যবর্তী হইবেই। বিভিন্ন গ্যাসের আপেক্ষিক তাপের নিম্নলিখিত তালিকা হইতে উপরোক্ত বক্তব্যটির সত্যতা প্রতিপন্ন হইবে। γ চিহ্নকে অনেক সময় পোয়্যাসঁ অনুপাত (Poisson ratio) বলা হয়।

কয়েকটি গ্যাসের মোলার তাপ

গ্যাস	C_p	C_v	$C_p/C_v=\gamma$	আণবিক সংযুতি
হিলিয়াম	5·0	3 0	1·66	এক-পরমাণুক
পারদ বাষ্প	5·0	3 0	1·66	এক-পরমাণুক
হাইড্রোজেন	6·88	4·88	1 41	দ্বি-পরমাণুক
অক্সিজেন	6·96	4 96	1.40	দ্বি-পরমাণুক
কার্বন ডাইঅক্সাইড	9 55	7·55	1 30	ত্রি-পরমাণুক
জলীয় বাষ্প	8 65	6·65	1 28	ত্রি-পরমাণুক
ইথার বাষ্প	27 80	25.80	1 08	পঞ্চদশ-পরমাণুক

এক-পরমাণুক (Monatomic) গ্যাসের ক্ষেত্রে γ : এক-পরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে অণু ও পরমাণু সমার্থক। সুতরাং পরমাণুর কম্পন-জনিত কোনরূপ আন্তঃ-আণবিক শক্তি এইরূপ গ্যাসের থাকিতে পারে না। অতএব, তাপপ্রয়োগে এইরূপ গ্যাসীয় অণুর শক্তিবৃদ্ধিতে আন্তঃ-আণবিক শক্তি কিছুমাত্র অংশগ্রহণ করে না, অর্থাৎ $a=0$। এইক্ষেত্রে আপেক্ষিক তাপ দুইটিকে লেখা যাইতে পারে :

$$C_p=\tfrac{5}{2}R,\ C_v=\tfrac{3}{2}R\ ;\ \text{কাজেই}\ \gamma=\frac{C_p}{C_v}=\tfrac{5}{3}=1{\cdot}66 \quad \ldots \quad (2{\cdot}28)$$

নিষ্ক্রিয় গ্যাসসমূহ এবং কোন কোন ক্ষারক ধাতু ও পারদ-বাষ্পের এক-পরমাণুক প্রকৃতি নিরূপণের জন্য আপেক্ষিক তাপদ্বয়ের উল্লিখিত অনুপাত-সম্বন্ধটি প্রয়োগ করা হইয়াছে (উপরের তালিকাটি দ্রষ্টব্য)। ইহা লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, প্রতি স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার জন্য (degree of freedom) প্রতি মোল গ্যাসের শক্তির পরিমাণ $\frac{1}{2}RT$ (সমীকরণ নং 2·15); যেহেতু এক-পরমাণুক গ্যাসের কোনরূপ ঘূর্ণন-জনিত বা কম্পন জনিত-শক্তি থাকিতে পারে না এবং যেহেতু আণবিক গতিবেগের তিনটি বিভিন্ন সংগঠক আছে (অর্থাৎ স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার সংখ্যা তিন), অতএব ইহার $C_v=3\times\frac{1}{2}R=\frac{3}{2}R$।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, $C_p-C_v=R$ সম্বন্ধটিতে C_p ও C_v হইল গ্যাসের মোলার তাপ ; পক্ষান্তরে, $\gamma=C_p/C_v$ সম্বন্ধটিতে C_p ও C_v গ্যাসের মোলার বা আপেক্ষিক তাপ উভয়কেই সূচিত করিতে পারে, কারণ ইহা একটি আনুপাতিক সম্বন্ধ মাত্র।

পরীক্ষামূলকভাবে গ্যাসের $\gamma(=C_p/C_v)$-এর মান নিরূপণ :

γ-এর মান নিরূপণ করিবার জন্য সহজতম ও সর্বাধিক প্রচলিত পদ্ধতিটি প্রথম উদ্ভাবন করেন বিজ্ঞানী কুন্‌ট্ (Kundt)। কোন গ্যাসের চাপ ও ঘনত্ব যথাক্রমে P ও d হইলে উহার মাধ্যমে শব্দের গতিবেগ V নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়,

$$V = \sqrt{\gamma P/d} \quad \ldots \quad \ldots \quad (2{\cdot}29)$$

বাস্তব পরীক্ষায় দ্বারা V এর মান নির্ণয় করিলে এই সমীকরণ হইতে γ-এর মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

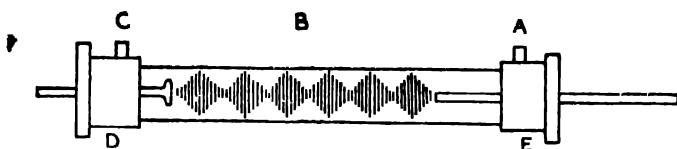



Fig. 8—গামা-র মান নিরূপণ, কুন্‌ট্-এর নল (Kundt's tube)

কুন্‌ট্-এর যন্ত্রটি মূলতঃ এক মিটার বা তদধিক দৈর্ঘ্যবিশিষ্ট একটি মোটা কাঁচনল বিশেষ ; ইহার অভ্যন্তরে সামান্য পরিমাণ লাইকোপোডিয়াম (lycopodium) বা সূক্ষ্ম কাঠের গুঁড়া সদৃশ কোন হাল্‌কা পদার্থ ছড়ানো থাকে। নলটির দুই প্রান্তই দৃঢ়বদ্ধ ছিপি দ্বারা বন্ধ : এক প্রান্তের C-ছিপিটির ভিতর দিয়া কাঁচ বা ধাতুনির্মিত একটি দণ্ড নলের মধ্যে প্রবিষ্ট করান থাকে, যাহার অগ্রভাগ কিছু চ্যাপটা ও প্রশস্ত। নলটির অপর প্রান্তের A-ছিপিটির মধ্য দিয়া দীর্ঘতর আর একটি অনুরূপ দণ্ড ভিতরে প্রবিষ্ট থাকে। এই দণ্ডটির মধ্যভাগ ছিপিটির সঙ্গে দৃঢ়সংবদ্ধ রাখা হয়। এখন কুন্‌ট্-নলটি পরীক্ষণীয় গ্যাস দ্বারা পূর্ণ করিয়া দীর্ঘতর নলটির বহিরাংশে রজন (rosin)-চূর্ণ-মাখানো একটি বস্ত্রখণ্ড দ্বারা ক্রমাগত ঘর্ষণ করা হয়। ইহার ফলে এক প্রকার কর্কশ ধ্বনি সৃষ্টি হয় এবং দণ্ডটি কম্পিত হইতে থাকে ; এই কম্পন নলের অভ্যন্তরস্থ গ্যাসে সঞ্চারিত হইয়া উহাকে কাঁপাইতে থাকে। ইহার ফলে গ্যাসীয় মাধ্যমে স্থির তরঙ্গ (Standing Wave) সৃষ্টি হয় এবং ফলতঃ হাল্‌কা গুঁড়াগুলি নলের দৈর্ঘ্য বরাবর স্থানে-স্থানে ছোট ছোট স্তূপের ন্যায় সঞ্চিত হইয়া তরঙ্গের আকারে সজ্জিত হয়। ইতিমধ্যে অপর প্রান্তের দণ্ডটিকে পর্যায়ক্রমে কিঞ্চিৎ ভিতরে প্রবেশ করাইলে এবং বাহিরে টানিয়া আনিলে গুঁড়াগুলির তরঙ্গসজ্জা অধিকতর সুস্পষ্ট হয়। এখন, পাশাপাশি দুইটি স্তূপের মধ্যবর্তী দূরত্ব মাপিলে তাহা অবশ্যই তরঙ্গদৈর্ঘ্যের অর্ধেকের ($\lambda/2$) সমান হইয়া থাকে।

অতঃপর নলটির মধ্যে একই (পূর্ব পরীক্ষার গ্যাসের অনুরূপ) চাপের বায়ু প্রবেশ

করাইয়া পরীক্ষাটি পুনরায় করা হয়। এই দুইটি পরীক্ষার ফলাফল হইতে আমরা পাই :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\frac{\gamma_1 d_2}{\gamma_2 d_1}} \quad \cdots \quad (2\cdot30)$$

অতএব, বায়ুর γ ও d জানা থাকিলে পরীক্ষণীয় গ্যাসটির γ গণনার দ্বারা সহজেই পাওয়া যায়।

কয়েকটি গণনা ও সমাধান :

গ্যাস সম্বন্ধীয় বিভিন্ন গণনাদিতে $PV = nRT = \left(\frac{g}{M}\right)RT$ সমীকরণটি সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ। বিশেষভাবে মনে রাখা প্রয়োজন যে, R-এর মান যে-এককে প্রকাশ করা হয় P ও V সর্বদা সেই একই একক-পদ্ধতিতে (system of unit) প্রকাশ করা প্রয়োজন, অর্থাৎ ইহাদের মান সর্বদা সম-এককে প্রকাশ করিতে হইবে। এই গ্রন্থে R-এর মান সর্বদা 0·082 লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী/মোল বলিয়া ধরা হইয়াছে।

উদাহরণ 2. 200°C তাপমাত্রা ও 750 মি. মি. চাপে 5 গ্রাম বেঞ্জিন বাষ্পের আয়তন ও ঘনত্ব কত হইবে?

$P = 750$ মি. মি $= \frac{750}{760}$ বায়ুচাপ

$g = 5$ গ্রাম

$M = C_6H_6 = 78$

$R = 0\cdot082$ লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী

$T = 273 + 200 = 473°K$

$PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT$ সমীকরণে এই মানগুলি বসাইয়া আমরা পাই :

$$\frac{750}{760} \times V = \left(\frac{5}{78}\right) \times 0\cdot082 \times 473$$

অথবা, $V = \frac{5 \times 0\cdot082 \times 473 \times 760}{750 \times 78} = 2\cdot52$ লিটার (উত্তর)

$d = \frac{g}{V} = \frac{MP}{RT} = \frac{78 \times 75}{76 \times 0\cdot082 \times 473} = 1\cdot98$ g/liter (উত্তর)

উদাহরণ 3. 20°C তাপমাত্রা ও 70 সে.মি. চাপে 34.23 ঘন সে.মি. ফসফিনের ওজন 0.0447 গ্রাম। ফসফিনের আণবিক ভর কত?

$P = 70$ সে. মি. $= \frac{70}{76}$ বায়ুচাপ

$V = 0.03423$ লিটার

$g = 0.0447$ গ্রাম

$R = 0.082$ লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী

$T = 293°K$

$PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT$

এখানে, $\frac{70}{76} \times 0\cdot03423 = \frac{0\cdot0447}{M} \times 0.082 \times 293$

∴ আণবিক ওজন, M

$$= \frac{0.0447 \times 0.082 \times 293 \times 76}{70 \times 0.03423}$$

$= 34.1$ (উত্তর)

উদাহরণ 4. কোন একটি হাইড্রোকার্বনের বাষ্প অক্সিজেন অপেক্ষা 2·47 গুণ বেশী ভারী; উহার আণবিক ভর কত? হাইড্রোকার্বনটির মধ্যে শতকরা 92.25 ভাগ কার্বন থাকিলে উহার সঠিক আণবিক ভর গণনা কর। [C=12.00, H=1.0078],

$$M = \frac{gRT}{PV} = d\frac{RT}{P}; \quad \therefore \text{ দুইটি গ্যাসের ক্ষেত্রে } \frac{M_1}{M_2} = \frac{d_1}{d_2}$$

অতএব, $M_1 = M_2 \times \frac{d_1}{d_2} = 32 \times 2.47 = 79.04$

এখন, হাইড্রোকার্বনটির মধ্যে কার্বনের শতকরা ওজন=92.25 এবং হাইড্রোজেনের শতকরা ওজন (100−92.25) =7.75 ; অতএব, কার্বন ও হাইড্রোজেনের আপেক্ষিক পারমাণবিক অনুপাত যথাক্রমে $\frac{92.25}{12} = 7.86$, এবং $\frac{7.75}{1.0078} = 7.69$। সুতরাং, হাইড্রোকার্বনটির স্থূল সংকেত (empirical formula) হইল $(CH)x$।

যেহেতু, হাইড্রোকার্বনটির মোটামুটি আণবিক ভর পাওয়া গিয়াছে 79·04, সুতরাং x অবশ্যই 6 হইবে। অতএব, হাইড্রোকার্বনটির সঠিক আণবিক সংকেত হইবে $(CH)_6$, অর্থাৎ C_6H_6 এবং উহার প্রকৃত আণবিক ভর হইবে $6 \times (12.00 + 1.0078) = 78\ 047$।

উদাহরণ 5. প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 লিটার বায়ুর ওজন 1.293 গ্রাম। 72 সে. মি চাপে কত তাপমাত্রায় 1 লিটার বায়ুর ওজন 1 গ্রাম হইবে ?

প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় $P = 1$ বায়ুচাপ, $V = 1$ লিটার ; $g = 1.293$, $T = 273°K$

নির্ণেয় তাপমাত্রা, T_1 তে $P_1 = \frac{72}{76}$ বায়ুচাপ ; $V_1 = 1$ লিটার, $g_1 = 1$

এখন, $PV = (g/M)\ RT$ এবং $P_1V_1 = (g_1/M)\ R\ T_1$

সুতরাং, $\frac{PV}{P_1V_1} = \frac{g}{g_1} \times \frac{T}{T_1}$

অর্থাৎ $T_1 = g.\frac{P_1V_1T}{g_1P.V} = \frac{1.293 \times 72 \times 1 \times 273}{1 \times 76 \times 1} = 334.4°K = 61.3°C$ (উত্তর)।

প্রশ্নমালা

(ক) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ

✓1. 'যথেষ্ট নিম্ন চাপে সকল গ্যাসই আদর্শ গ্যাসের ন্যায় আচরণ করে" — বাস্তব পরীক্ষার দিক হইতে এই তথ্যের তাৎপর্য কি ?

2. যে কোন তিনটি বিভিন্ন এককে মোলার গ্যাসীয় ধ্রুবক, R-এর মান গণনা কর। যদি মিটার, কিলোগ্রাম ও ঘণ্টা মূল একক হিসাবে গণ্য করা হয়, তাহা হইলে R-এর মান কত হইবে? [$1·08 \times 10^8$]

3. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—সমতাপীয়, সমচাপীয় ; R ও RT-এর মাত্রা।

4. কোন আদর্শ গ্যাসকে অভিকর্ষজ ক্ষেত্রে রাখিলে উহার ক্ষেত্রে বয়েল সূত্রটি কি রূপ পরিগ্রহ করিবে? [আভাস :—অভিকর্ষজ বল পরিবর্তনের সঙ্গে সঙ্গে গ্যাসীয় চাপও পরিবর্তিত হইবে, কিন্তু বয়েল সূত্রটি 'চাপ ∝ ঘনত্ব' এই আকারে অবশ্যই প্রযোজ্য হইবে। Eqn. 2.9 দ্রষ্টব্য।]

✓5. "ভর ও রাসায়নিক প্রকৃতি নিরপেক্ষভাবে সকল আদর্শ গ্যাসই তাপমাত্রার সমান বৃদ্ধির ফলে সমমাত্রায় প্রসারিত হয়"—এই বিবৃতিটির সত্যতা যাচাই কর।

6. নিম্নলিখিত বিবৃতিটি কি চার্ল'স সূত্রের বিকল্প প্রকাশভঙ্গী হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে : "রাসায়নিক প্রকৃতি অথবা তাপমাত্রা নিরপেক্ষভাবে স্থির চাপ অবস্থায় প্রতি ডিগ্রী তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে যে-কোন আদর্শ গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধির হার সমান"? চার্ল'স সূত্রের সহিত ইহার সঙ্গতি বা অসঙ্গতি বিচার কর।

আয়তনের পরিবর্তে ঘনত্ব ব্যবহার করিয়া চার্ল'স সূত্রকে কিরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে ?

7. একটি শোষক গোলকে রক্ষিত তরল অ্যাসিটোনের মধ্য দিয়া 0°C তাপমাত্রায় ও সাধারণ বায়ুচাপে 30 লিটার বায়ু ধীরগতিতে প্রবাহিত করা হইল এবং ইহার ফলে 25 গ্রাম অ্যাসিটোন বাষ্পীভূত হইল। অ্যাসিটোনের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ গণনা কর।

[অ্যাসিটোন দ্বারা সম্পৃক্তীকরণের ফলে বায়ুর আয়তন-প্রসারণ গণনার মধ্যে ধরিলে অ্যাসিটোনের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ হইবে 200.1 মি. মি. ; অন্যথায় 271.3 মি. মি.]

8. 40°C তাপমাত্রা ও 720 মি. মি. চাপে 2 5 গ্রাম ইথারের বাষ্পের আয়তন কত? এই অবস্থায় ইথারের বাষ্পের প্রকৃত ঘনত্ব ও অক্সিজেনের আপেক্ষিক ঘনত্ব গণনা কর। [91·46 সি. সি., 0·00273 গ্রাম/সি. সি. ; 2·31]

9. প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় N_2, H_2, CO_2, সালফার হেক্সাফ্লোরাইড ও ইউরেনিয়াম হেক্সাফ্লোরাইডের ঘনত্ব গণনা কর। (U=238, F=19)।

($\rho N_2=0{\cdot}001246$, $\rho H_2=0{\cdot}000089$, $\rho CO_2=0.001958$, $\rho SF_6=0{\cdot}006514$, $\rho UF_6=0{\cdot}015664$ গ্রাম/সি. সি.)

10. 0°C তাপমাত্রা ও 760 মি. মি. চাপে 3 লিটার ফ্লোরিনের ওজন 9.621 গ্রাম। ফ্লোরিনের আণবিক ওজন গণনা কর। [71.8]

11. মার্কারি বাষ্পের (এক-পরমাণুক) আপেক্ষিকে একটি গ্যাসের ঘনত্ব 0.20। গ্যাসটির আণবিক ওজন কত? [40]

12. —30°C তাপমাত্রা ও 300 মি. মি. চাপে একটি 10 লিটার পাত্র পূর্ণ করিতে কত গ্রাম হাইড্রোজেন প্রয়োজন হইবে ? [0·396 গ্রাম]

13. একটি 1 লিটার পাত্রে 20 গ্রাম কঠিন আয়োডিন রাখিয়া অতঃপর 20°C তাপমাত্রা ও 750 মি. মি, চাপে পাত্রটিকে নাইট্রোজেন গ্যাস দ্বারা পূর্ণ করা হইল এবং পাত্রটির মুখ গলাইয়া বন্ধ করিয়া দেওয়া হইল। পাত্রটিকে অতঃপর 100°C তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হইল ; এই তাপমাত্রায় আয়োডিন পুরাপুরি বাষ্পীভূত হইলে পাত্রে গ্যাসীয় পদার্থের মোট চাপ কত হইবে? কঠিন আয়োডিনের ঘনত্ব= 4·55 গ্রাম/সি. সি., I=127 ; গ্যাসীয় অবস্থায় আয়োডিন দ্বি-পরমাণুক।

($pI_2=2{\cdot}41$; $pN_2=1{\cdot}25$; মোট চাপ=3.66 বায়ুচাপ]

14. মুখ খোলা অবস্থায় একটি বোতলকে 15°C হইতে 100°C তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হইল। পাত্রটিতে প্রাথমিক অবস্থায় যে পরিমাণ বায়ু ছিল তাহার কত ভগ্নাংশ নিষ্ক্রান্ত হইবে? [29.5%]

15. 10^{-7} মি. মি. পারদ চাপে 30°C তাপমাত্রায় প্রতি সি. সি. আয়তনে অণুর সংখ্যা গণনা কর। [$3{\cdot}19 \times 10^9$]

16. ধরা যাক, নিঃশ্বাসের সহিত যে বায়ু আমরা দেহাভ্যন্তরে গ্রহণ করি তাহার জলীয় বাষ্পচাপ 5 মি. মি. এবং প্রশ্বাসের সহিত যে বায়ু নির্গত হয় তাহা মানবদেহের তাপমাত্রা 38°C-এ জলীয় বাষ্প দ্বারা সম্পৃক্ত। সাধারণ মানুষ প্রতি দিনে 10,000 লিটার বায়ু নিঃশ্বাস প্রশ্বাসের সহিত গ্রহণ ও ত্যাগ করিলে প্রতি দিনে দেহাভ্যন্তরের কত পরিমাণ জল বাষ্প হিসাবে নির্গত হইতেছে তাহা গণনা কর। 38°C তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ = 49.7 মি. মি.। [414 6 গ্রাম]

17. গ্যাস শোষণ সংক্রান্ত একটি পরীক্ষায় 8.3 সি. সি. আপাত আয়তনবিশিষ্ট 5 গ্রাম ওজনের একটি চারকোল খণ্ডকে −50°C তাপমাত্রা ও 720 মি. মি. চাপে আর্গন পূর্ণ 80 সি. সি. আয়তনের একটি আবদ্ধ পাত্রে প্রবেশ করাইলে গ্যাসীয় চাপ হ্রাস পাইয়া 49·7 মি. মি হয়। প্রতি গ্রাম চারকোলে কত পরিমাণ আর্গন শোষিত হইয়াছে তাহা গণনা কর। [0·0311 গ্রাম]

(খ) গতীয় তত্ত্ব

18. গ্যাসের গতীয় তত্ত্বের মূল স্বীকৃতিসমূহ লিখ। এই তত্ত্বের সাহায্যে (ক) অ্যাভোগাড্রো সূত্র ও (খ) গ্রাহাম পরিব্যাপন সূত্র কি ভাবে ব্যাখ্যা করা যায়, আলোচনা কর।

19. গতীয় তত্ত্বের ভিত্তিতে (ক) বয়েল সূত্র ও (খ) চার্লস সূত্র প্রতিপন্ন কর।

20. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা, গড় অবাধ পথ, গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগ-এর বর্গমূল, অ্যাট্মোলিসিস, প্রতি স্বাতন্ত্র্য মাত্রার জন্য প্রতি অণুর গতিশক্তি।

21. (i) চাপ ও (ii) তাপমাত্রা পরিবর্তনের ফলে গ্যাসীয় অণুর গড়দ্বিঘাতীয়-বেগমূল কিরূপে পরিবর্তিত হয় (i) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় ও (ii) 0°C তাপমাত্রা ও 2 বায়ুচাপে হাইড্রোজেন গ্যাসের, এবং (iii) 100°C তাপমাত্রায় CO_2 গ্যাসের এই গড় গতিবেগ গণনা কর।

[184, 500 সে. মি./সেকেণ্ড ; 45,960 সে. মি/সেকেণ্ড]

22. 15°C তাপমাত্রায় কার্বন ডাইঅক্সাইড অণুর স্থানান্তর-ঘটিত গড় গতিশক্তি গণনা কর ; প্রতি মোলের ক্ষেত্রে এই মান ক্যালোরি এককে প্রকাশ কর। গ্যাসীয় অণুর গতিবেগ গণনা কর।

[5.96×10^{-14} আর্গ ; 854.3 ক্যালরি ; 403·7 মিটার/সেকেণ্ড]

23. 50°C তাপমাত্রায় নাইট্রোজেন অণুর গড গতিশক্তি গণনা কর। এক গ্রাম ভরের একটি তোলখণ্ডের গতিবেগ কত হইলে উহার গতিশক্তি পূর্বোল্লিখিত গতিশক্তির সমান হইবে ? [$6{\cdot}69 \times 10^{-14}$ আর্গ ; 11·5 সে. মি./বৎসর]

24. কোন্ তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন অণুর গড় দ্বিঘাতীয় গতিবেগের বর্গমূলের মান 1·2 মাইল/সেকেণ্ড হইবে ? [299·1°K]

25. পাতলা পর্দা দ্বারা একটি বাক্সকে সম আয়তনের দুইটি কক্ষে বিভক্ত করা

হইল এবং কক্ষদ্বয় যথাক্রমে সমসংখ্যক হাইড্রোজেন অণু ও ভারী হাইড্রোজেন অণু দ্বারা পূর্ণ করা হইল। হাইড্রোজেন কক্ষের চাপ এক সে. মি. হইলে অপর কক্ষটির চাপ কত হইবে? কক্ষ দুইটির মধ্যস্থ পর্দাটি অপসারিত করিলে কি হইবে? [1 সে. মি. ; 1 সে. মি.]

26 একটি আয়তাকার বাক্স ক্লোরিন গ্যাস (আণবিক ওজন=35·45) দ্বারা পূর্ণ করা হইল; এই ক্লোরিন গ্যাসে $^{35}Cl_2$ ও $^{37}Cl_2$, এই দুইটি আইসোটোপ আছে। বাক্সটিকে একটি পর্দা দ্বারা দুইটি কক্ষে বিভক্ত করিয়া উভয় প্রকার ক্লোরিন অণু বিভিন্ন কক্ষদ্বয়ে রাখিলে এবং উভয় পার্শ্বের চাপ সমান হইতে হইলে পর্দাটির অবস্থান কোথায় হইতে হইবে? এই চাপ কি প্রাথমিক চাপের সমান? উভয় কক্ষের ঘনত্ব ও প্রতি সি. সি. আয়তনে অণু-সংখ্যা পূর্বের মানের সহিত তুলনা কর।

[আভাস :—অন্তিম অবস্থায় $n_1 : n_2$-র মান $(35n_1+37n_2)/(n_1+n_2)=35{\cdot}45$ সমীকরণ হইতে গণনা করিতে হইবে। দৈর্ঘ্যের অনুপাতও $n_1 : n_2$]

[3.44 : 1 ; হ্যাঁ ; $d_1 : d_2 = M_1 : M_2 = 35 : 37$ (2.9 নং সমীকরণ) ; প্রতি সি. সি.-র ক্ষেত্রে n_1=প্রতি সি. সি.র ক্ষেত্রে n_2=প্রতি সি. সি,-র ক্ষেত্রে n (প্রাথমিক)]

27. ধরা যাক, একটি গ্যাসীয় অণুকে কোনভাবে চাক্ষুষ দেখা সম্ভব হইয়াছে। সময়ের সহিত উহার গতিপথ ও গতিবেগের কিরূপ পরিবর্তন পরিলক্ষিত হইবে?

28. গ্রাহাম পরিব্যাপন সূত্রটি লিখ এবং গ্যাসের গতীয় তত্ত্বের সাহায্যে উহা কিভাবে প্রতিপন্ন করা যায় তাহা আলোচনা কর।

বিজ্ঞানী ল্যাডেনবার্গ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা লক্ষ্য করিয়াছেন যে, যে অবস্থায় বিশুদ্ধ অক্সিজেনের পরিব্যাপনের জন্য 367.5 সেকেণ্ড প্রয়োজন, সেই অবস্থায় 86.16% ওজোনযুক্ত অক্সিজেন 430 সেকেণ্ডে পরিব্যাপ্ত হয়। ওজোনের বাষ্প-ঘনত্ব গণনা কর। [22.9]

29. হিলিয়াম ও আর্গনের 4 : 1 আয়তন ভিত্তিক একটি মিশ্রণকে কৈশিক নলের মধ্য দিয়া একটি শূন্যস্থানে পরিব্যাপ্ত করা হইল। যে গ্যাসটি সর্বপ্রথম পরিব্যাপ্ত হইবে তাহার আয়তন-ভিত্তিক গঠন নির্ণয় কর। এই প্রশ্নে পরিব্যাপ্ত গ্যাসের গঠনের উপর চাপ ও তাপমাত্রার প্রভাব কি হইবে আলোচনা কর।

[He : A=12.64 : 1]

30. 20°C ও 0·1 বায়ুচাপে বিউটেন (C_4H_{10}) গ্যাসের ঘনত্ব কত হইবে গণনা কর (S. I. এককে)। [0·241 Kg m^{-3}]

31. একটি মোটর গাড়ীর চারটি টায়ারকে যথাক্রমে হিলিয়াম, হাইড্রোজেন, বায়ু ও নাইট্রোজেন দ্বারা পূর্ণ করা হইল। এই টায়ারগুলি কোন্ ক্রমপর্যায়ে পুনরায় গ্যাসপূর্ণ করিতে হইবে?

32. 75 সি. সি. আয়তন একটি গ্যাসকে মার্কারির উপর একটি নলে সংগ্রহ করা হইল, নলটির ঊর্ধ্বমুখটি একটি সছিদ্র প্লাস্টার অব প্যারিস প্লাগ দ্বারা বন্ধ করা আছে। নলটিকে বায়ুতে কিছুক্ষণ রাখিয়া দিলে এবং মার্কারি-তল পুনরায় স্থির হইলে আয়তন 123 সি. সি. হইয়াছে দেখা গেল। গ্যাসটির আণবিক ওজন কত? (প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 লিটার বায়ুর ওজন 1·293 গ্রাম)। [78]

33. জলীয় বাষ্প (H_2O) ও ভারী জলের বাষ্পের (D_2O) পরিব্যাপনের হারের অনুপাত কত ? কোন বাষ্পের একটি নমুনাতে যদি সমসংখ্যক জল (H_2O) ও ভারী জলের (D_2O) অণু থাকে তাহা হইলে এই বাষ্পের যে অংশ সর্বপ্রথম পরিব্যাপ্ত হইবে তাহাতে উভয়প্রকার অণুর অনুপাত কত ? [1·05:1]

• 34. কোন নির্দিষ্ট গ্যাস এক-পরমাণুক না দ্বি-পরমাণুক, তাহা কিরূপে নির্ণয় করিবে ? এই উদ্দেশ্যে অবলম্বিত পদ্ধতিটির তত্ত্বীয় নীতি আলোচনা কর। আর্গনের এক-পরমাণুক প্রকৃতি কিরূপে প্রতিপন্ন করা হইয়াছে ?

35. স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ বলিতে কি বুঝায় ? কি রূপে প্রমাণ করিবে যে, এক-পরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে এই দুই প্রকার আপেক্ষিক তাপের অনুপাত 1.66 এবং অন্যান্য গ্যাসের ক্ষেত্রে উহার মান 1 অপেক্ষা অধিক কিন্তু 1·66 অপেক্ষা কম ?

স্থির আয়তনে ও স্থির চাপে কোন একটি গ্যাসের আপেক্ষিক তাপের মান যথাক্রমে 0.075 ও 0.125। গ্যাসটির আণবিক ওজন। গণনা কর। [40]

36. "সিক্ত শীতপ্রধান আবহাওয়া শুষ্ক শীতপ্রধান আবহাওয়া অপেক্ষা অধিক অস্বস্তিকর"—গ্যাসের গতীয় তত্ত্বের ভিত্তিতে ইহার কারণ ব্যাখ্যা কর।

37. 1 লিটার আয়তনের একটি আবদ্ধ পাত্রে 35°C তাপমাত্রায় 50 সি. সি. তরল ইথার (স্ফুটনাংক 35°C) আছে। পাত্রটিতে যে পরিমাণ ইথার বাষ্প আছে তাহার ওজন গণনা কর। [2.78 গ্রাম]

38. "সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই সার্বজনীন গ্যাসীয় ধ্রুবক R-এর মান সমান, কিন্তু আপেক্ষিক গ্যাসীয় ধ্রুবকের মান (অর্থাৎ, প্রতি গ্রাম ভিত্তিতে) বিভিন্ন গ্যাসের পক্ষে বিভিন্ন"—এই বিবৃতিটির সত্যতা বিশ্লেষণ কর। হাইড্রোজেনের ও নাইট্রোজেনের আপেক্ষিক গ্যাসীয় ধ্রুবক গণনা কর। [4.15×10^7, $0·26 \times 10^7$ আর্গডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম$^{-1}$] $0·297 \times 10^7$

39. প্রমাণ কর যে, 1°C তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে আদর্শ গ্যাস স্থির চাপের বিরুদ্ধে প্রসারিত হইলে উহা যে কার্য নিষ্পন্ন করে তাহার মান R-এর সমান।

40. নিম্নলিখিত এককে R-এর মান গণনা কর :—ভোল্ট—কুলম্ব—ডিগ্রী$^{-1}$, (ii) কিলোগ্রাম—মিটার—ডিগ্রী$^{-1}$, (iii) অশ্বশক্তি—ঘণ্টা—ডিগ্রী$^{-1}$ ও (iv) কিলোওয়াট—ঘণ্টা—ডিগ্রী$^{-1}$।

[8·31 ; 0.8478 ; $3·14 \times 10^{-6}$: $2·31 \times 10^{-6}$]

41. প্রমাণ কর যে, গড়-দ্বিঘাতীয়-বেগ-বর্গমূল $c = \sqrt{(3P/d)}$; গ্যাসীয় অণুর গতিবেগ যদিও তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল, তথাপি এই সমীকরণে তাপমাত্রা-ঘটিত পদের অনুপস্থিতির কারণ কি ?

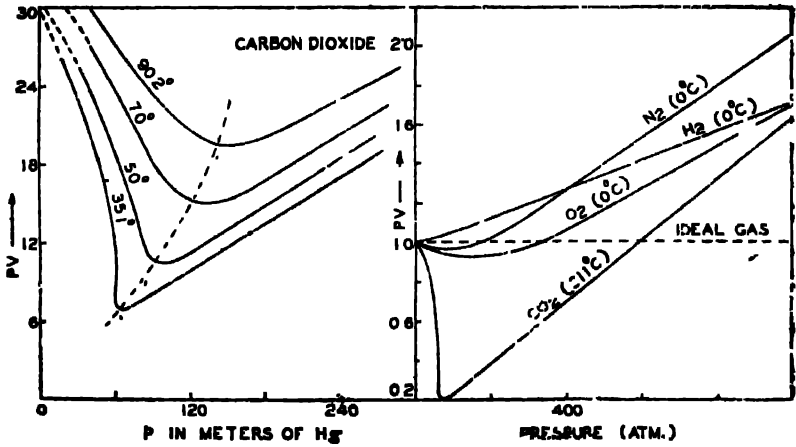
42. প্রমাণ কর যে, চার্লস্ সূত্রে (পৃঃ ৫) শূন্য ডিগ্রী সেন্টিগ্রেডের স্থলে একশত ডিগ্রী সেন্টিগ্রেড লিখিলে কিছু ভুল হইবে না, কেবল a-এর মান পরিবর্তন হইবে।

[নূতন $a = a/(1+100a)$]

তৃতীয় অধ্যায়

বাস্তব গ্যাসসমূহ

(Real Gases)

আদর্শ আচরণ হইতে বিচ্যুতি (Deviation from Ideal Behaviour) : পূর্ববর্তী অধ্যায়ে (পৃষ্ঠা ৯) বলা হইয়াছে যে, চাপ ও তাপমাত্রার সাধারণ অবস্থায় বস্তুতঃ সকল গ্যাসই যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণভাবে আদর্শ গ্যাস-সমীকরণটি ($PV=RT$) মানিয়া চলে ; কিন্তু উচ্চ চাপে বা যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় অধিকাংশ গ্যাসের ক্ষেত্রেই সমীকরণটি মোটামুটিভাবেও প্রযোজ্য নহে, যথেষ্ট বিচ্যুতি বা ব্যতিক্রম পরিলক্ষিত হইয়া থাকে। বিভিন্ন চাপ ও তাপমাত্রায় বাস্তব গ্যাসসমূহের সাধারণ আচরণ সম্পর্কে রেনো (Regnault), অ্যাণ্ড্রুজ (Andrews, 1869), অ্যামাগা (Amagat, 1880) প্রভৃতি ভৌত-রসায়নবিদগণের অতি সতর্ক পরীক্ষাদির ফলে বহু গুরুত্বপূর্ণ তথ্য জানা গিয়াছে। গ্যাসের আচরণ সম্পর্কিত এই সকল তথ্য নিম্নে বিশদভাবে আলোচিত হইল।

Figs. 9 & 10—কয়েকটি সাধারণ গ্যাসের অ্যামাগা-রেখা (ইচ্ছামত একক PV-এর মান)

অ্যামাগা-রেখা (Amagat's Curves) : যে-কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে উহা আদর্শ গ্যাসের আচরণ হইতে কতটা বিচ্যুত, তাহা সঙ্গে-সঙ্গে জানিবার জন্য বিজ্ঞানী অ্যামাগা স্থির তাপমাত্রায় চাপের (P) পরিবর্তনের সহিত তুলনামূলকভাবে চাপ ×

আয়তন, অর্থাৎ *PV*-এর পরিবর্তন-সূচক গ্রাফ অঙ্কিত করেন (Figs 9 & 10)। এইভাবে অঙ্কিত রেখাকে 'অ্যামাগা-রেখা' বলা হয়। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যামাগা-রেখাটি চাপ-অক্ষের সহিত সমান্তরাল সরলরেখা গঠন করে, যাহার প্রতিটি বিন্দুর কোটির (ordinate) মান সর্বক্ষেত্রেই ধ্রুবক রাশি হয় এবং তাহা RT-এর সমান। আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা কম সংকোচনশীল গ্যাসের লেখ (graph) এই সমান্তরাল রেখার ঊর্ধ্বে এবং অধিকতর সংকোচনশীল গ্যাসের লেখ উহার নিম্নে থাকে।

কয়েকটি গ্যাসের অ্যামাগা-রেখা 9 ও 10 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। সাধারণতঃ গ্যাসের চাপ বৃদ্ধি পাইলে *PV*-এর মান প্রথম দিকে ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে এবং পরিশেষে একটি নিম্নতম মানে পৌঁছাইবার পরে আবার উহা চাপবৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে ক্রমাগত বৃদ্ধি পাইতে থাকে। কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে চাপের ফলে *PV*-এর মান এইরূপ সর্বনিম্ন হয় তাহাকে 'বয়েল বিন্দু' (Boyle Point) বলে (৪১ ও ৪৪ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। হাইড্রোজেন গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যামাগা-রেখার এইরূপ অবতলতা প্রাথমিক অবস্থায় লক্ষ্য করা দুঃসাধ্য। আবার সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে অধিকতর সংকোচনশীলতা-জ্ঞাপক এই অঞ্চলটির অস্তিত্ব বিলুপ্ত হয়। কার্বন ডাইঅক্সাইডের অ্যামাগা-রেখা ও নাইট্রোজেনের সংকোচনশীলতা-গুণিতক রেখা (11নং চিত্র) লক্ষ্য করিলে উক্ত বিষয়টি পরিষ্কারভাবে বুঝা যাইতে পারে।

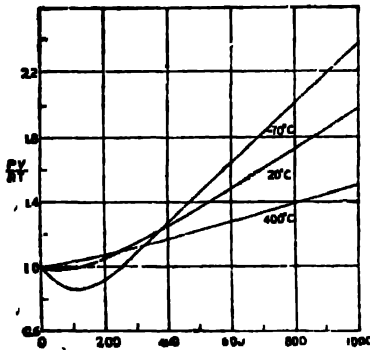
গ্যাসীয় আচরণের উল্লিখিত বৈশিষ্ট্যগুলি সংক্ষেপে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

(i) যথেষ্ট উচ্চচাপে সকল গ্যাসই আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা তুলনামূলকভাবে কম সংকোচনশীল।

(ii) যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় সকল গ্যাসই আদর্শ গ্যাসের তুলনায় অধিক সংকোচনশীল এবং তাপমাত্রা যত হ্রাস পায় আপেক্ষিক সংকোচনশীলতা তত বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়।

সংকোচনশীলতা-গুণিতক রেখা (Compressibility Factor Curves) : গ্যাসের আচরণ সম্পর্কিত আলোচনায় অ্যামাগা-রেখার ব্যবহার বর্তমানে প্রায় অপ্রচলিত হইয়া পড়িয়াছে। আদর্শ গ্যাসের আচরণ হইতে বাস্তব গ্যাসসমূহের বিচ্যুতি ইদানীং প্রায়শঃই সংকোচনশীলতা-গুণিতক z দ্বারা প্রকাশ করা হয় ; ইহার প্রতীক হইল z এবং ইহার মান নিম্নলিখিত সমীকরণ হইতে পাওয়া যায় :

$$PV = znRT \; ; \text{ অর্থাৎ } z = PV/nRT \quad \ldots \quad \ldots \qquad (3{\cdot}1)$$

যেহেতু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $PV=nRT$, অতএব সেইক্ষেত্রে z-এর মান একক (1) হইবে। ইহা লক্ষণীয় যে, গ্যাসের সংকোচনশীলতা-গুণিতক উহার

সংকোচনশীলতা-গুণিতক রেখা ; ভুজ (abscissa) (বায়ুচাপ-এককে)

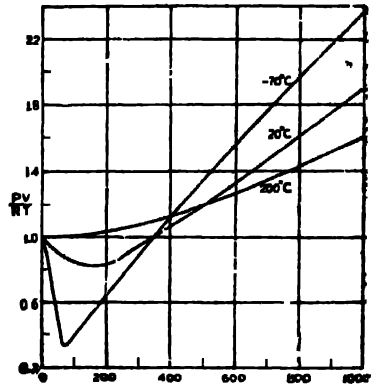



Fig. 11—নাইট্রোজেন Fig. 12—ইথিলীন

প্রকৃত আয়তন ও আদর্শ আয়তনের অনুপাতকে সূচিত করে। সুতরাং, z-এর মান একক (1) অপেক্ষা অধিক হইলে বুঝা যায় যে, গ্যাসটি আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা কম সংকোচনশীল এবং উহার মান একক (1) অপেক্ষা কম হইলে গ্যাসটি অধিক সংকোচনশীল।

নাইট্রোজেন ও ইথিলীন গ্যাসের ক্ষেত্রে গ্যাসীয় চাপ এবং সংকোচনশীলতা-গুণিতকের পারস্পরিক সম্পর্ক 11 ও 12 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। আদর্শ অবস্থা হইতে বাস্তব গ্যাসের বিচ্যুতির পরিমাণ গ্যাসীয় চাপ ও তাপমাত্রার পরিবর্তন দ্বারা কি ভাবে প্রভাবিত হয়, তাহা এই চিত্র দুইটি হইতে স্পষ্টভাবে বুঝা যাইবে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, বায়ুমণ্ডলীয় চাপের 1000 গুণ বা উহার নিকটবর্তী বায়ুচাপে আদর্শ গ্যাস-সমীকরণটি সম্পূর্ণ ভ্রান্ত, এমনকি শতকরা একশত ভাগেরও বেশী ; অবশ্য যথেষ্ট নিম্নচাপে z-এর মান সর্বদাই এককে (1) পরিণত হয়; অর্থাৎ প্রতি মোল যে-কোন গ্যাসের PV-এর মান RT-এর সমান হয় (পৃঃ ৯ দ্রষ্টব্য)।

সাধারণতঃ কোন নির্দিষ্ট অবনমিত তাপমাত্রা (reduced temperature), $\frac{T}{T_c}$-তে অবনমিত চাপ $\frac{P}{P_c}$-র পরিবর্তনের তুলনামূলকভাবে z-এর মানকে গ্রাফে সূচিত করা হয় ; c সূচকটি সঙ্কট-অবস্থাকালীন মান (Critical values) নির্দেশ করে। যেহেতু, গ্যাসীয় চাপ ও আয়তনকে সঙ্কট অবস্থাকালীন মানের আপেক্ষিকে

প্রকাশ করিলে সকল গ্যাসই মোটামুটি একই আচরণ করে, অতএব সকল গ্যাসের পক্ষে একটিমাত্র গ্রাফই যথেষ্ট। সঙ্কোচনশীলতা-গুণিতক সম্পর্কিত এই ধরণের গ্রাফ মোটামুটিভাবে অ্যামাগা-রেখার মতই দেখায়। বিভিন্ন প্রয়োগভিত্তিক গণনাদিতে এই ধরণের গ্রাফের ব্যবহারই সর্বাধিক প্রচলিত এবং বাস্তব গ্যাসের অন্যান্য অবস্থাসূচক সমীকরণকে ইহা প্রায় অপ্রচলিত করিয়া তুলিয়াছে।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ সমীকরণ (Van der Waals Equation) : বাস্তব গ্যাসসমূহ আদর্শ গ্যাস-সমীকরণটিকে কেন সঠিকভাবে মানিয়া চলে না, গ্যাসের গতীয়-আণবিক তত্ত্বের ভিত্তিতে তাহার কারণ ব্যাখ্যা করিবার প্রয়াস খুবই স্বাভাবিক। এই সম্পর্কে সবচেয়ে সরল ও সার্থক প্রচেষ্টার কৃতিত্ব ওলন্দাজ (Dutch) বিজ্ঞানী ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের (Van der Waals, 1873) প্রাপ্য। বিভিন্ন চাপ ও তাপমাত্রায় আদর্শ গ্যাস-সমীকরণটি প্রয়োগের ব্যর্থতার মূল কারণ তাঁহার মতে দুইটি ; নিম্নে বিস্তারিতভাবে এই দুইটি কারণ আলোচনা করা হইল।

(*i*) **আয়তন সংশোধন** (Volume Correction) : প্রথমতঃ, গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব প্রতিপাদনকালে ধরিয়া লওয়া হইয়াছে যে, অণুসমূহ গ্যাসাধারের সমগ্র আয়তনেই অবাধে চলাচল করে। কিন্তু অণুসমূহ প্রকৃতপক্ষে জ্যামিতিক বিন্দু নহে এবং উহাদের নিজস্ব কিছু আয়তন অবশ্যই আছে ; উচ্চ চাপে অণুসমূহের এই নিজস্ব আয়তন গ্যাসের মোট আয়তনের তুলনায় নগণ্য ভগ্নাংশ না-ও হইতে পারে। সুতরাং, গ্যাসীয় অণুসমূহের অবাধ বিচরণের প্রকৃত ক্ষেত্র বা গণ্ডী গ্যাসের মোট আয়তন V-এর সমান নহে ; অর্থাৎ গ্যাসাধারের 'মুক্ত' আয়তনের মান V নহে, উহা V অপেক্ষা কম — ধরা যাক, $(V-b)$; b কে বলা হয় আয়তন সংশোধন পদ এবং ইহা অণুসমূহের নিজস্ব মোট আয়তনের সহিত সম্পর্কিত। এই $(V-b)$ আয়তন-ই (V নহে) বয়েল সূত্রানুযায়ী গ্যাসীয় চাপের সহিত ব্যস্তানুপাতিকভাবে পরিবর্তিত হয়। b-এর তাৎপর্য ৪২ পৃষ্ঠায় আরও বিশদভাবে আলোচিত হইয়াছে।

(*ii*) **চাপ সংশোধন** (Pressure Correction) : দ্বিতীয়তঃ, গতীয় তত্ত্ব প্রতিপাদনকালে গ্যাসীয় অণুসমূহের আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণের বিষয়টি সম্পূর্ণ অগ্রাহ্য করা হইয়াছে। কিন্তু প্রকৃতপক্ষে যে-কোন গ্যাসের ক্ষেত্রেই বিভিন্ন অণুর মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ বল সর্বদাই বর্তমান ; জুল-টমসন ক্রিয়া (Joule-Thomson Effect) এইরূপ বলের অস্তিত্ব নিশ্চিতভাবে প্রতিপন্ন করে (অষ্টম অধ্যায় দ্রষ্টব্য)। দুইটি অণুর মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ বল আবার বিবিধ আনুষঙ্গিক বিষয়ের উপরেও নির্ভরশীল—তন্মধ্যে অণুদ্বয়ের ভর ও উহাদের পারস্পরিক দূরত্ব বিশেষভাবে

গণ্য। গ্যাসাধারের কেন্দ্রে অবস্থিত যে-কোন অণুর ক্ষেত্রে এই আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ বলের মান শূন্য (0), কারণ উহা সকলদিকে সমভাবে আকর্ষিত হয়। কিন্তু কোন অণু যতই গ্যাসাধারের গাত্রের নিকটবর্তী হয়, ততই উহার উপর এই বলের মান বৃদ্ধি পায়। এবং এই বল আধারের কেন্দ্রের অভিমুখে ক্রিয়া করে। সামগ্রিকভাবে ইহার ফল হয় এই যে, গ্যাস-আধারের গাত্রের উপর প্রকৃতপক্ষে যে চাপ (P) ক্রিয়াশীল হয়, তাহা আদর্শ চাপ অপেক্ষা অবশ্যই কম হইবে; কারণ উপরোক্ত আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ-জনিত চাপ (P_a) আধার গাত্রে আদর্শ চাপ উৎপাদনে বাধা দেয়। সুতরাং আদর্শ-চাপ প্রকৃত চাপ P এবং এই আকর্ষণজনিত চাপের (P_a) যোগফল হইবে অর্থাৎ আদর্শ-চাপ $= P+P_a$ এবং এই আদর্শ-চাপ ($P+P_a$) অবশ্যই বয়েল সূত্র মানিয়া চলে।

এই অতিরিক্ত চাপ P_a-কে আভ্যন্তরীণ গ্যাসীয় চাপ বলা যাইতে পারে এবং নিম্নলিখিতরূপে ইহার মান নিরূপণ করা যায়। যে-কোন অণু গ্যাসাধারের গাত্রে আঘাত করিবার ঠিক অব্যবহিত পূর্বমুহূর্তে উহা অপর সকল গ্যাসীয় অণু দ্বারা আকর্ষিত হয় এবং এই আকর্ষণ বল, স্বভাবতঃই গ্যাসের ঘনত্বের সমানুপাতিক। আবার, যে-কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে যতগুলি অণু গ্যাসাধারের গাত্রে আঘাত করে তাহার সংখ্যাও গ্যাসের ঘনত্বের সমানুপাতিক। অতএব, যে-কোন গ্যাসের মোট আভ্যন্তরীণ আকর্ষণ-বল গ্যাসীয় ঘনত্বের বর্গের সমানুপাতিক, অর্থাৎ গ্যাসীয় আয়তনের বর্গের ব্যস্তানুপাতিক, অর্থাৎ $P_a = a/V^2$ (a একটি ধ্রুবক রাশি)। সুতরাং ভ্যান ডার ওয়ালসের মতানুযায়ী, গ্যাসের উপর প্রযুক্ত প্রকৃত আদর্শ চাপ P নহে, $P + \frac{a}{V^2}$।

সুতরাং বয়েল সূত্রের ($PV=RT$) Pকে ($P+a/V^2$) এবং V-কে ($V-b$) দিয়া প্রতিস্থাপনা করিলে আমরা নিম্নলিখিত সুপরিচিত ভ্যান ডার ওয়াল্‌স-এর অবস্থাবোধক গ্যাস-সমীকরণ—যাহা বাস্তব গ্যাস সমূহের 1 মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য—পাই:

$$\left(P+\frac{a}{V^2} \right)(V-b)=RT \quad \ldots \quad \ldots \quad (3{\cdot}2)$$

বাস্তব গ্যাসের আচরণ ব্যাখ্যায় এই পথিকৃৎ প্রচেষ্টাটি এত সময়োপযোগী ও ফলপ্রসূ হইয়াছিল যে, বিজ্ঞানী বোলট্‌জ্‌মান (Boltzmann) ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌কে 'বাস্তব গ্যাসের নিউটন' আখ্যা দিয়াছিলেন।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ উল্লিখিত যে দুইটি সংশোধন প্রবর্তন করেন তাহারা পরস্পরের বিপরীতমুখী কাজ করে। আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ অনুযায়ী PV-এর যে মান হওয়া

উচিত, আয়তন সংশোধন পদ b-এর জন্য উহার মান তদপেক্ষা হ্রাস পায় এবং চাপ সংশোধন পদ $\frac{a}{V^2}$-এর জন্য উহার মান বৃদ্ধি পায়। (পৃঃ ৪৬ ; ১৪ নং প্রশ্ন দ্রষ্টব্য)। নিম্নচাপে আয়তন-সংশোধন অপেক্ষা চাপ-সংশোধন পদের মান অধিক,কিন্তু উচ্চ চাপে আয়তন-সংশোধনের মান অপেক্ষাকৃত ভাবে অনেক বেশী। সুতরাং, কোন গ্যাসের উপর প্রযুক্ত চাপ প্রাথমিক অবস্থায় খুব স্বল্প হইলে এবং চাপ ক্রমশঃ বৃদ্ধি করা হইলে PV-এর মান প্রথম দিকে ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে,পরিশেষে কোন নিম্নতম মানে পৌঁছায় (বয়েল বিন্দু, ৪৪ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) এবং তারপর আবার চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে উহা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতে থাকে। PV-এর এইরূপ পরিবর্তন অনেক গ্যাসের ক্ষেত্রেই যথেষ্ট উল্লেখযোগ্য মাত্রায় ঘটে (10 নং চিত্রের অ্যামাগা-রেখাগুলি দ্রষ্টব্য)। 20°C তাপমাত্রায় ইথিলীন গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যামাগা-প্রদত্ত মানের ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নলিখিত তালিকা হইতেও এই বিষয়ে ধারণা করা যাইতে পারে।

20°C তাপমাত্রায় ইথিলীন

বায়ুচাপ	PV (স্বেচ্ছামত এককে)	
	অ্যামাগা-পরিমাপিত মান	ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণ হইতে গণিত মান
1.0	1000	1000
31.6	914	895
45.8	721	782
72.9	416	397
84.2	399	392
110.5	454	456
176.0	643	642
233.6	807	805
282.2	941	940
329.1	1067	1076
398.7	1248	1254

এই তালিকা হইতে ইহাও প্রতিপন্ন হয় যে, PV-এর মানের এইরূপ পরিবর্তন আদর্শ গ্যাস সমীকরণের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্য-বিহীন হইলেও ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের সহিত ইহার চমকপ্রদ সঙ্গতি আছে। অবশ্য যে সকল গ্যাস অতি সহজে তরলীভূত হয় (যেমন কার্বন ডাইঅক্সাইড), তাহাদের ক্ষেত্রে এইরূপ পারস্পরিক সঙ্গতি অপেক্ষাকৃত কম, বিশেষতঃ উচ্চ চাপে ; 40°C তাপমাত্রায় কার্বন ডাই-অক্সাইড সম্পর্কিত নিম্নোক্ত তথ্যাদি হইতে উল্লিখিত বিষয়টি সহজেই বুঝা যাইবে।

P (বায়ুচাপ)	1	10	100	500	1000
PV (পরীক্ষামূলক মান)	25.6	24.5	16.93	22.0	40.0
PV (তত্ত্বীয় মান)	25 6	24.7	18 89	29.7	54·2

লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণটি কেবল যে গ্যাসের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য তাহা নহে, ইহা গ্যাস-তরল পরিবর্তন ও তরল অবস্থার ক্ষেত্রেও সমভাবে প্রযোজ্য, অর্থাৎ যে-কোন প্রবাহী পদার্থের (fluids) আচরণকে ইহা দ্বারা সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করা যায় (পঞ্চম অধ্যায় দ্রষ্টব্য) ।

কয়েকটি গ্যাসের a ও b ধ্রুবকদ্বয়ের মান নিয়ে তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে (a ও b এর একক বিশেষভাবে লক্ষণীয়) । ইহা উল্লেখযোগ্য যে, যে সকল গ্যাস অপেক্ষাকৃত সহজে তরলীভূত হয় (যথা, কার্বন টেট্রাক্লোরাইড, ইথাইল ইথার. প্রভৃতি), তাহাদের a এর মান অপেক্ষাকৃত বেশী ; অর্থাৎ এইরূপ গ্যাসের ক্ষেত্রে আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ অতি প্রবল । b ধ্রুবকটির মান আণবিক আয়তনের পরিমাপক এবং উহাকে অনেক সময় গ্যাসের সহ-আয়তন (co-volume) বলা হয় । অণুগুলিকে নিখুঁত গোলকরূপে কল্পনা করিলে প্রমাণ করা যায় যে, b ধ্রুবকটির মান অণুসমূহের মোট আয়তনের প্রায় চার গুণ ।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌স ধ্রুবক

গ্যাস	a, বায়ুচাপ × (লিটার/মোল)^2	b, সি. সি. / মোল
হিলিয়াম	0 034	23·11
হাইড্রোজেন	0·244	26 6
অক্সিজেন	1.36	31.6
নাইট্রোজেন	1.35	38.6
মার্কারি	2·88	5·5
অ্যামোনিয়া	4.17	37.1
ইথিলীন	4.47	57.1
ক্লোরিন	5.35	46.1
জল	5.46	30.5
কার্বন টেট্রাক্লোরাইড	20.86	195·3
ইথাইল ইথার	17.38	134.4

গ্যাসীয় অবস্থা হইতে তরল অবস্থায় রূপান্তরের ক্ষেত্রে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণের প্রয়োগ পদ্ধতি পঞ্চম অধ্যায়ে আলোচনা করা হইয়াছে ।

অন্যান্য অবস্থা-বোধক সমীকরণ (Other Equations of State) : বাস্তব তথ্যের সহিত আরও অধিক সামঞ্জস্য বিধানের উদ্দেশ্যে এযাবৎ আরও অনেক অবস্থাসূচক সমীকরণ প্রস্তাবিত হইয়াছে। ইহাদের কোন কোনটি আধা-তত্ত্বীয় (semi-theoretical) প্রকৃতির, আবার কোন কোনটি সম্পূর্ণ অনুমান-ভিত্তিক (empirical) । কিন্তু এইরূপ কোন সমীকরণেরই তত্ত্বীয় ভিত্তি ভ্যান ডার ওয়াল্‌স

সমীকরণ অপেক্ষা উৎকৃষ্টতর নহে ; ফলতঃ গ্যাস-সম্বন্ধীয় যে কোন তত্ত্বীয় আলোচনায় ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণটিই সর্বোৎকৃষ্ট বলিয়া সাধারণতঃ পরিগণিত হয়। অবশ্য কোন কোন বিশেষ সমস্যা সমাধানে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণের প্রয়োগ বিশেষ সুবিধাজনক হয় না : এই সকল ক্ষেত্রে অপর কোন অবস্থা-সূচক সমীকরণ প্রয়োগ করা প্রয়োজন হয়। এইরূপ কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ সমীকরণ নিম্নে আলোচিত হইতেছে।

(*a*) **বার্থেলো সমীকরণ** (Berthelot Equation)—

$$\left(P+\frac{A}{TV^2} \right)(V-B) = RT$$

ইহা ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণেরই অনুরূপ ; কেবল a ধ্রুবকটির পরিবর্তে $\frac{A}{T}$ ব্যবহার করা হইয়াছে। সমাবস্থা-সূচক সমীকরণ (Equation of Corresponding State) প্রতিপন্ন করিতে যে বীজগাণিতিক পদ্ধতি (পৃঃ ৭৪) অবলম্বন করা হয়, তাহার অনুরূপ পদ্ধতির সাহায্যে বার্থেলো সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত অধিকতর পরিচিত রূপ দেওয়া যাইতে পারে :

$$PV = RT\left[1+\frac{9PT_c}{128P_cT}\left(1- \frac{6T_c^2}{T^2}\right) \right]$$

এই সমীকরণটিতে c সূচকটি সংকট অবস্থাকালীন মান (Critical values) নির্দেশ করে।

(*b*) **ডিটেরিসি সমীকরণ** (Dieterici Equation, 1889)—ইহা মূলগতভাবে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণেরই অনুরূপ ; উভয়ের একমাত্র পার্থক্য এই যে, এই ক্ষেত্রে চাপ সংশোধন পদটি একসপোনেন্‌সিয়াল (exponential) প্রকৃতির।

$$P(V-b)\, e^{\frac{A}{RTV}} = RT$$

(*c*) **বেটী-ব্রিজম্যান সমীকরণ** (Beattie-Bridgman Equation, 1927)—

$$V = \frac{RT}{P} + \frac{\beta}{RT} + \frac{\gamma P}{(RT)^2} + \frac{\delta P^2}{(RT)^3}$$

এই সমীকরণে P চাপে ও T তাপমাত্রায় 1 মোল গ্যাসের আয়তন V ধরা হইয়াছে এবং β, γ ও δ তিনটি ধ্রুবক রাশি ; ইহারা অপর পাঁচটি ধ্রুবক রাশি ও তাপমাত্রা দ্বারা পরস্পরের সহিত সম্পর্কিত। চাপ ও তাপমাত্রার অতি ব্যাপক পরিবর্তনের ক্ষেত্রে, এমন কি সংকট বিন্দুর (critical point) নিকটবর্তী অবস্থায়-ও এই সমীকরণটি প্রয়োগ করিয়া খুব ভাল ফল পাওয়া যায়।

(*d*) **ভিরিয়াল সমীকরণ** (Virial Equation, 1901)—কোন নির্দিষ্ট তত্ত্ব ছাড়াই ইহা স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব যে, যে-কোন পরিবর্তনশীল রাশি y-কে $y = A+Bx+Cx^2$ ধরণের বহুঘাতীয় বীজগাণিতিক রাশি (polynomial) দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে ; x-এর উচ্চতর ঘাতসম্পন্ন যত অধিক সংখ্যক পদ এই রাশির অন্তর্ভুক্ত করা হইবে, y-এর প্রকৃত মান এই রাশি দ্বারা তত সঠিক ভাবে প্রকাশ পাইবে। এই ধরণের পদ্ধতির ভিত্তিতে অনেক বিজ্ঞানীই PV-কে $\frac{1}{V}$ বা P-এর অপেক্ষক (function) রূপে প্রকাশের চেষ্টা করেন। নিম্নের সমীকরণটি এইরূপ প্রচেষ্টার অন্যতম উদাহরণ।

$$PV = RT+\frac{B(T)}{V}+\frac{C(T)}{V^2}+\frac{D(T)}{V^3}+\dots\dots$$

B, C, D......ইত্যাদি ধ্রুবকরাশিগুলির মান T-এর উপরে (V-এর উপরে নহে) নির্ভরশীল এবং ইহাদের যথাক্রমে দ্বিতীয়, তৃতীয়, চতুর্থ ইত্যাদি **ভিরিয়াল গুণাংক** (Virial co-efficients) বলা হয়। এই সমীকরণটি **কামেরলিঙ-ওনেস সমীকরণ** (Kammerlingh Onnes Equation) নামেও পরিচিত। দ্বিতীয়, তৃতীয় ও উচ্চতর ঘাতসম্পন্ন পদগুলির প্রত্যেকটির মান পূর্ববর্তী পদ অপেক্ষা নিশ্চিত ভাবে কম ; সুতরাং যে তাপমাত্রায় B=0, সেই তাপমাত্রায় সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় : $PV \simeq RT$। যে-কোন গ্যাসের এই নির্দিষ্ট তাপমাত্রাকে বলা হয় **বয়েল বিন্দু** বা **বয়েল তাপমাত্রা** (Boyle point or temperature), কারণ এই তাপমাত্রায় গ্যাসীয় চাপের মোটামুটি ব্যাপক পরিবর্তনের ক্ষেত্রেও বয়েল সূত্রটি প্রায় সঠিকভাবে প্রযোজ্য হয়।

উদাহরণ 1 : প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল অক্সিজেন গ্যাসকে ঐ একই তাপমাত্রায় উহার এক-দশমাংশ আয়তন পরিবর্তিত করিতে যে চাপ প্রয়োজন তাহা (i) আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ ও (ii) ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ অনুযায়ী নির্ণয় কর।

T=273°K, V=2·24 লিটার এবং a ও b এর মান প্রদত্ত আছে।

(i) $P=\frac{RT}{V}=\frac{0.082\times273}{2.24}=10$ বায়ুচাপ

(ii) $\left[P+\frac{1.36}{(2.24)^2}\right](2.24-0.0316) = 0.082\times273$

অর্থাৎ, $P=\left(\frac{0.082\times273}{2.21}-0.27\right) = 9.8$ বায়ুচাপ

উদাহরণ 2 : 10 বায়ুচাপে ও 0°C তাপমাত্রায় (*a*) 1 মোল ইথিলীন ও (*b*) 1 গ্রাম ইথিলীনের আয়তন ভ্যান্ ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ অনুযায়ী নির্ণয় কর এবং আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ হইতে প্রাপ্ত মানের সহিত এই মানের তুলনা কর। ৪২ পৃষ্ঠার তালিকায় প্রদত্ত a ও b-এর মান ব্যবহার কর।

$P=10$ বায়ুচাপ $\quad b=0.0571$

$a=4.47 \quad R=0.082$ লিটার-বায়ুচাপ / ডিগ্রী

$V=?\quad T=273°K$

(a) ভ্যান্ ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$(10+4.47/V^2)(V-0.0571)=0.082\times273$

অর্থাৎ, $V-0.0571=22.4/(10+4.47/V^2)$

a/V^2-কে গণনার অন্তর্ভুক্ত না করিলে V-এর মোটামুটি মান পাওয়া যায় 2.18 লিটার। পর্যায়ক্রমিক অনুমান-ভিত্তিক পদ্ধতির (method of successive approximation) সাহায্যে আমরা পাই, $V=2.09$ লিটার। আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ হইতে V-এর মান পাওয়া যায় 2.24 লিটার

(b) যেহেতু একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় গ্যাসীয় আয়তন গ্যাসের মোল-সংখ্যার সমানুপাতিক, অতএব, এই ক্ষেত্রে $V=\frac{2090}{28}=74.64$ সি. সি। আদর্শ আয়তন অবশ্য $\frac{2240}{28}=80$ সি. সি.।

n মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণের যে রূপ প্রযোজ্য, তাহার সাহায্যে এই প্রশ্নের উত্তর সরাসরি নির্ণয় করা যায় (পরবর্তী প্রশ্নমালায় 5নং প্রশ্ন দ্রষ্টব্য)।

প্রশ্নমালা

1. একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় অতি উচ্চচাপে বাস্তব গ্যাসের আয়তন আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা বেশী না কম ? এই বিষয়ে তাপমাত্রার কোনরূপ প্রভাব আছে কি ?

2. যথোপযুক্ত যুক্তি সহকারে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণটি প্রতিপন্ন কর। এই সমীকরণে ব্যবহৃত a ও b ধ্রুবকদ্বয়ের একক উল্লেখ কর।

3. দুইটি গ্যাসের b ধ্রুবকের মান সমান, কিন্তু a ধ্রুবকের মান বিভিন্ন। কোন্ গ্যাসটি অধিক সংকোচনশীল ?

4. দুইটি গ্যাসের a ধ্রুবকের মান সমান, কিন্তু b ধ্রুবকের মান বিভিন্ন। একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় কোন্‌টির আয়তন অধিক হইবে ?

5. ভ্যান্ ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ সাধারণতঃ যে আকারে লিখিত হয়, তাহা 1 মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। n মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে উহা কিরূপে হইবে ?

[আভাস : এই সমীকরণে Vই হইল একমাত্র পরিমাণগত (extensive) ধর্ম অতএব উহাকে প্রতি মোল ভিত্তিতে প্রকাশ কর, অর্থাৎ V এর পরিবর্তে $\frac{V}{n}$ ব্যবহার কর।]

6. 0°C তাপমাত্রায় 1 লিটার আয়তনবিশিষ্ট পাত্রে 10 গ্রাম অ্যামোনিয়া লইলে (a) ভ্যান্ ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ ও (b) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ অনুযায়ী ঐ পাত্রে কত চাপ উৎপন্ন হইবে তাহা গণনা কর। [12·02 ; 13.17 বায়ুচাপ]

7. অক্সিজেন অণুর আণবিক ব্যাস 3.88 Å ধরিয়া 1 মোল অক্সিজেনের প্রকৃত আয়তন নির্ণয় কর এবং প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল অক্সিজেন যে আয়তন অধিকার করে তাহার সহিত তুলনা কর। [18·41 সি. সি. ; 1 : 1216]

8. গ্যাসের সংকোচনশীলতা এবং সঙ্কোচনশীলতা-গুণিতকের পার্থক্য কি ?

9. "উচ্চ তাপমাত্রায় ও যথেষ্ট নিম্নচাপে সকল বাস্তব গ্যাসই আদর্শ আচরণ বিধির কাছাকাছি পৌছায়"—ইহার পরীক্ষামূলক তাৎপর্য আলোচনা কর।

10. কোন স্থির তাপমাত্রায় একটি আবদ্ধ পাত্রে 1 মোল পরিমাণ একটি ভ্যান্ ডার ওয়াল্‌স্ গ্যাস লইলে উহার চাপ দেখা যায় P। আরও 1 মোল পরিমাণ ঐ একই গ্যাস পাত্রটিতে লওয়া হইলে গ্যাসীয় চাপ 2P হইবে কিনা তাহা আলোচনা কর।

[আভাস : উপরোক্ত তথ্যটি সঠিক নহে ; অবশ্য চাপ স্থির রাখিয়া গ্যাসীয় আয়তনকে প্রয়োজনানুযায়ী পরিবর্তিত হইতে দেওয়া হইলে সেই ক্ষেত্রে আয়তন সম্পর্কে ইহা প্রযোজ্য হয়।]

11. পূর্ববর্তী প্রশ্নটিতে যদি চাপ অপরিবর্তিত রাখিয়া গ্যাসীয় আয়তন প্রয়োজনানুযায়ী পরিবর্তিত হইবার সুযোগ থাকিত, তাহা হইলে আয়তনের কিরূপ পরিবর্তন হইত ?

[10 ও 11 নং প্রশ্নের আভাস : 5 নং প্রশ্নের সমীকরণটি ব্যবহার কর।]

12. (i) আদর্শ গ্যাস ও (ii) ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ গ্যাসের আয়তন-প্রসারণ গুণাংকের মান নির্ণয় কর।

13. আদর্শ গ্যাস সমীকরণ ও ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ অনুসরণকারী দুইটি গ্যাসের মধ্যে কোন্‌টির আপেক্ষিক তাপ অধিক হইবে এই বিষয়ে গুণগত আলোচনা কর।

14. যদি ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ এইভাবে লেখা যায়—

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

তাহা হইলে সহজেই দেখা যায় যে আয়তন সংশোধন পদ 'b' চাপ বাড়ায় ; কিন্তু আকর্ষণ-সংশোধন পদ 'a' চাপ কমায়। ইহা হইতে প্রমাণ কর, কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় V-এর কত মান হইলে PV-এর মান RT-এর সমান হইবে।

[$V=-ab/(bRT-a)$]

চতুর্থ অধ্যায়

গ্যাসের আণবিক ওজন ।। তাপীয় বিয়োজন

(Moleculer Weights of Gases. Thermal Dissociation)

গ্যাসের ঘনত্ব ও আণবিক ওজন ঃ বিভিন্ন গ্যাসের ঘনত্বের মান বিভিন্ন। কোন কোন গ্যাসের ঘনত্ব খুব কম, আবার কোন কোন গ্যাসের ঘনত্ব অত্যধিক। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, সাধারণ তাপমাত্রায় গ্যাসীয় পদার্থসমূহের মধ্যে হাইড্রোজেন সর্বাপেক্ষা হাল্‌কা ; উহার ঘনত্ব 0·09 গ্রাম/লিটার মাত্র। অপরপক্ষে, সালফার হেক্সাফ্লুয়োরাইড সর্বাধিক ভারী গ্যাস ; উহার ঘনত্ব হাইড্রোজেনের ঘনত্বের প্রায় সত্তরগুণ বেশী। সাধারণ তাপমাত্রার কিছু উপরে ইহা অপেক্ষাও ভারী গ্যাসের সাক্ষাৎ পাওয়া যায়, যথা ইউরেনিয়াম হেক্সাফ্লুয়োরাইড, যাহা হাইড্রোজেন অপেক্ষা প্রায় 176 গুণ অধিকতর ভারী (1 লিটার এই গ্যাসের ওজন 15 গ্রাম অপেক্ষাও বেশী)।

গ্যাসীয় ঘনত্ব, *d*-এর সর্বাধিক উল্লেখযোগ্য ধর্ম হইল এই যে, আণবিক ওজনের সহিত ইহার পারস্পরিক সম্পর্ক আদর্শ গ্যাস সমীকরণের (2.8 নং সমীকরণ) সাহায্যে অতি সহজেই (পৃঃ ১০ ; 2 9) নিম্নলিখিতভাবে পাওয়া যাইতে পারে—

$$PV = \frac{g}{M} RT \; ; \quad \therefore M = \frac{g}{V}\frac{RT}{P} = d\frac{RT}{P} \quad \ldots \quad \ldots \quad (4{\cdot}1)$$

অতএব, নির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় কোন গ্যাসের ঘনত্ব জানা থাকিলে উল্লিখিত সমীকরণের সাহায্যে উহার আণবিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

ঘনত্ব নিরূপণের পরীক্ষামূলক পদ্ধতি ঃ গ্যাসীয় ঘনত্ব নিরূপণের বহু ব্যবহারিক পদ্ধতি প্রচলিত আছে। উহাদের সব কয়টিরই মূল লক্ষ্য এক— নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তন কোন গ্যাসের ওজন জানা। যে-সকল পদ্ধতি অপেক্ষাকৃত অধিক প্রচলিত তাহাদের মধ্যে হফ্‌মান (Hofmann) পদ্ধতি, রেনো (Regnault) পদ্ধতি, ডুমা (Dumas) পদ্ধতি এবং ভিক্টর মেয়ার (Victor Meyer) পদ্ধতিই সর্বাধিক উল্লেখযোগ্য।

(ক) হফ্‌মান পদ্ধতি (Hofmann Method) ঃ ব্যারোমিটারের টরিসেলীয় শূন্যস্থানে (Torricellian vacuum) নির্দিষ্ট জ্ঞাত ওজনের কোন তরলকে প্রয়োজনীয় উচ্চ তাপমাত্রায় বাষ্পীভূত করিয়া উৎপন্ন বাষ্পের আয়তন ও চাপ পরিমাপ করাই এই পদ্ধতির মূল নীতি।

এই পদ্ধতিতে ব্যবহৃত যন্ত্রসজ্জা 13 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। প্রায় এক মিটার দীর্ঘ একটি অংশাঙ্কিত (graduated) ব্যারোমিটার-নল পারদ দ্বারা পূর্ণ করিয়া একটি পারদপূর্ণ আধারের উপর উল্টাইয়া রাখা হয় এবং ব্যারোমিটার-নলটিকে অপেক্ষাকৃত চওড়া একটি জ্যাকেট দ্বারা পরিবেষ্টিত করা হয়। পরীক্ষণীয় তরলটি যাহাতে অবাধে সহজে বাষ্পীভূত হইতে পারে সেই উদ্দেশ্যে উচ্চতর স্ফুটনাংকবিশিষ্ট অপর কোন তরলকে A চিহ্নিত কুপীতে ফুটাইয়া তাহার বাষ্পকে ঐ জ্যাকেটের মধ্য দিয়া প্রবাহিত করা হয়। একটি অতি ক্ষুদ্র কাচপাত্র বা কৈশিক-নলে (capillary tube) পরীক্ষণীয় তরলটির কোন নির্দিষ্ট জ্ঞাত ওজন পরিমাণ লইয়া উহাকে ব্যারো-মিটারের পারদস্তম্ভের উপরিস্থিত শূন্যস্থানে প্রবেশ করানো হয়। তরলটি সঙ্গে সঙ্গে বাষ্পীভূত হইয়া পারদস্তম্ভের উপরে চাপ প্রয়োগ করে এবং উহার উচ্চতা ধীরে ধীরে হ্রাস পাইতে থাকে। পারিপার্শ্বিক সকল অবস্থা পুনরায় স্থির হইলে জ্যাকেটের অভ্যন্তরে প্রবিষ্ট একটি থার্মোমিটার (চিত্রে দেখানো হয় নাই) হইতে তাপমাত্রা লক্ষ্য করা হয় এবং উৎপন্ন বাষ্পের আয়তন ব্যারোমিটার-নলের অংশাঙ্কন হইতে সরাসরি জানা যায়। পরীক্ষা-কালীন বায়ুচাপ ও ব্যারোমিটার নলের পারদস্তম্ভের উচ্চতার অন্তরফল বাষ্পীয় চাপ নির্দেশ করে। সুতরাং জ্ঞাত চাপ ও তাপমাত্রায় কোন নির্দিষ্ট ওজন পরিমাণ বাষ্পের আয়তন এইভাবে পরীক্ষা দ্বারা নির্ধারণ করিয়া বাষ্পের ঘনত্ব এবং ফলতঃ উহার আণবিক ওজন পূর্বোল্লিখিত সমীকরণের সাহায্যে সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

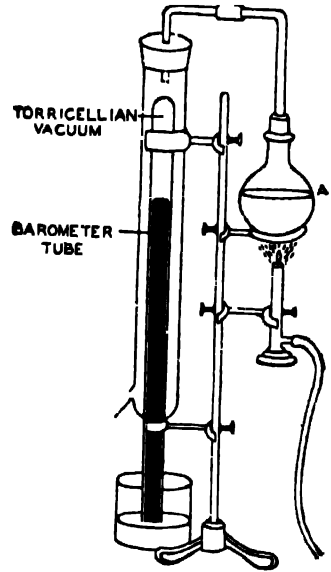



Fig 13—হফ্‌মানের যন্ত্র

এই পদ্ধতির পরীক্ষা অংশটি কিছুটা কষ্টসাধ্য ও জটিল হইলেও ইহার সাহায্যে যথেষ্ট নির্ভরযোগ্য ফল পাওয়া যায়। কিন্তু ইহা অধুনা বড় একটা ব্যবহার হয় না।

(খ) রেনো পদ্ধতি (Regnault Method): পরিমাপযোগ্য যথেষ্ট অধিক আয়তন গ্যাসকে সরাসরি ওজন করাই গ্যাসীয় ঘনত্ব নির্ণয়ের সহজতম পদ্ধতি। কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে এই পদ্ধতিতে বিভিন্ন অসুবিধার সম্মুখীন হইতে হয়, যথা গ্যাস আধারের

তুলনায় গ্যাসটির ওজন সাধারণতঃ অতি স্বল্প হয় ; উপরন্তু, স্থানচ্যুত বায়ুর প্লবতা (buoyancy)-জনিত ঊর্ধ্বঘাতের মান সঠিকভাবে নিরূপণ করা প্রয়োজন। বিজ্ঞানী ড়েনো নিম্নলিখিত উপায়ে এই সকল অসুবিধা দূর করিয়াছিলেন। তিনি সমান আভ্যন্তরীন আয়তন-বিশিষ্ট দুইটি পাতলা, ফাঁপা ও বায়ুশূন্য ধাতব গোলক তুলাদণ্ডের দুই বাহু হইতে ঝুলাইয়া উভয় পার্শ্বে সম-ওজন করেন। এইরূপ ব্যবস্থার ফলে পরে আর প্লবতা-ঘটিত সংশোধনের প্রয়োজন হয় না। অতঃপর কোন নির্দিষ্ট জ্ঞাত চাপে উহাদের একটি গোলক পরীক্ষণীয় গ্যাসটির দ্বারা পূর্ণ করা হয় এবং অপর গোলকটির সহিত প্রয়োজনীয় ওজনের তৌলখণ্ড রাখিয়া উভয় পার্শ্বের ওজন পুনরায় সমান করা হয়। পরীক্ষাকালীন তাপমাত্রা সর্বদা স্থির অপরিবর্তিত রাখা হয়। কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গোলকটিকে পূর্ণ করিতে যে পরিমাণ বিশুদ্ধ জল প্রয়োজন, তাহার ওজন নির্ধারণ করিয়া গোলকের আয়তন বাহির করা যায়। অতএব, নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তন গ্যাসের ওজন এইভাবে নির্ণয় করিয়া গ্যাসের ঘনত্ব ও আণবিক ওজন গণনার দ্বারা সঠিকভাবে জানা যাইতে পারে।

সাধারণ তাপমাত্রায় চাপের বিস্তৃত পর্যায়ের ক্ষেত্রে যে সকল পদার্থ গ্যাসীয় অবস্থায় থাকে, তাহাদের এবং স্থায়ী গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতি প্রয়োগ করিয়া খুব ভাল ফল পাওয়া যায়। সেইজন্য প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতিতে (Method of limiting density) গ্যাসের সঠিক পারমাণবিক ও আণবিক ওজন নির্ণয়ে এই পদ্ধতি বিশেষ কার্যকরী ; এই বিষয়টি পরে যথাস্থানে আলোচিত হইবে।

(গ) ডুমা পদ্ধতি (Dumas' method) : এই পদ্ধতিতে লম্বা ও সরু গলাবিশিষ্ট একটি কাঁচগোলক প্রথমে শুষ্ক অবস্থায় ওজন করিয়া লইয়া কয়েক ঘন সেন্টিমিটার পরিমাণ পরীক্ষণীয় তরল উহাতে লওয়া হয়। অতঃপর গোলকটিকে কোন নির্দিষ্ট স্থির তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হয়, যাহা পরীক্ষণীয় তরলটির স্ফুটনাংক অপেক্ষা অন্ততঃ 20°C অধিক হওয়া প্রয়োজন। তরলটি ধীরে ধীরে বাষ্পীভূত হইতে থাকে এবং এই বাষ্প গোলকের অভ্যন্তরস্থ বায়ুকে স্থানচ্যুত করে। তরলটি যখন পুরাপুরি বাষ্পীভূত হয় এবং গোলকটি বাষ্প দ্বারা পরিপূর্ণ থাকে, তখন গোলকের খোলামুখটি ফুৎকনলের শিখা দ্বারা গলাইয়া বন্ধ করিয়া দেওয়া হয় এবং গোলকটিকে ভালভাবে ঠাণ্ডা করিয়া উহার ওজন লওয়া হয়। গোলকটিকে যে তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হয় সেই তাপমাত্রা এবং পরীক্ষাকালীন বায়ুচাপ লক্ষ্য করা হয়। অতঃপর গোলকের বন্ধ মুখটি ভাঙিয়া উহাকে জল দ্বারা পূর্ণ করিয়া আবার ওজন লওয়া হয়। ইহা হইতে গোলকের আভ্যন্তরীন আয়তন পাওয়া যায়। সুতরাং,

গ্যাসটির ওজন, আয়তন, চাপ ও তাপমাত্রা এইভাবে জানিয়া উহার ঘনত্ব ও আণবিক ওজন গণনার দ্বারা সহজেই পাওয়া যাইতে পারে।

যে সকল তরল যথেষ্ট অধিক পরিমাণে পাওয়া যায় এবং যাহারা সহজেই বাষ্পীভূত হয়, এই পদ্ধতিটি সাধারণতঃ কেবল তাহাদের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য। কাঁচ-গোলকের পরিবর্তে পোর্সেলেন বা কোন ধাতব গোলক ব্যবহার করিয়া এই পদ্ধতির সাহায্যে জিঙ্ক, ক্যাডমিয়াম, পারদ ইত্যাদি ধাতুর বাষ্প-ঘনত্ব (vapour density) নির্ণয় করা যাইতে পারে।

(ঘ) ভিকটর মেয়ার পদ্ধতি (Victor Meyer's Method) : এই পদ্ধতির পরীক্ষামূলক অংশটি অতি সহজ, কিন্তু ইহাতে তেমন সঠিক ফল পাওয়া যায় না। অবশ্য উদ্বায়ী তরলের গ্যাসীয় অবস্থায় ঘনত্ব নির্ণয়ের যাবতীয় পদ্ধতির মধ্যে ইহার ব্যবহারই সর্বাপেক্ষা ব্যাপক ; কারণ পূর্ববর্ণিত অন্যান্য সকল পদ্ধতির তুলনায় এই পদ্ধতিটির সুবিধা এই যে, নির্দিষ্ট জ্ঞাত পরিমাণ কোন তরল হইতে উৎপন্ন বাষ্প দ্বারা সম-আয়তন বায়ু অপসারিত করা হয় এবং এই অপসারিত বায়ু সংগ্রহ করিয়া সাধারণ চাপ ও তাপমাত্রায় উহাকে মাপা হয়।

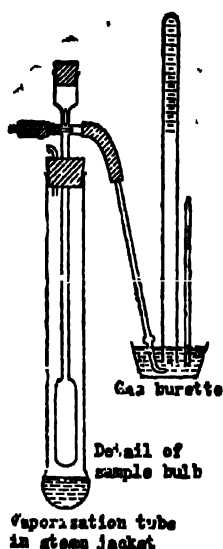



Fig. 14—ভিকটর মেয়ারের যন্ত্র

এই পদ্ধতিতে যে যন্ত্রসজ্জা ব্যবহৃত হয় তাহার নক্সা 14 নং চিত্রে প্রদত্ত হইয়াছে। একটি লম্বা কাঁচনলের নিম্নাংশে কিছুটা লম্বা ধরণের একটি গোলক সংযুক্ত থাকে, এবং কাঁচনলটির উপরাংশে একটি পার্শ্বনল যুক্ত থাকে যাহার মুক্ত প্রান্তটি জলে নিমজ্জিত রাখা হয়। এই নলটিকে বাষ্পায়ন নল বলে। ইহার খোলা মুখটি রবারের ছিপি দ্বারা বন্ধ করা হয় এবং কাঁচগোলকটিতে অল্প পরিমাণ বালি বা অ্যাসবেস্টস দেওয়া হয় ; পরে যখন পরীক্ষণীয় তরলে পূর্ণ নমুনা-গোলক এই নলে প্রবেশ করানো হয় তখন যাহাতে উহা ভাঙিয়া বা ফাটিয়া না যায় সেইজন্যই এইরূপ ব্যবস্থা অবলম্বিত হইয়া থাকে। কাঁচ বা কপারের তৈয়ারী অপেক্ষাকৃত মোটা একটি বহিঃস্থ আবরণী-নল (outer jacket) দ্বারা বাষ্পায়ন-নলটিকে পরিবেষ্টিত করা হয় এবং পরীক্ষণীয় তরল অপেক্ষা অন্ততঃপক্ষে 20°C অধিক স্ফুটনাঙ্কবিশিষ্ট কোন তরলকে এই আবরণী-নলের মধ্যে ফুটানো হয়। অপেক্ষাকৃত নিম্ন স্ফুটনাঙ্কবিশিষ্ট তরল

পদার্থের ক্ষেত্রে আবরণী-নলে সাধারণতঃ জল বাষ্পীভূত করা হয় বলিয়া উহাকে জল-বাষ্প আবরণী (steam jacket) বলা হয়। অবশ্য যথাযোগ্য স্ফুটনাঙ্কবিশিষ্ট অন্যান্য তরলও এই উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে।

পার্শ্বনল দিয়া বুদবুদ নির্গমন বন্ধ হইলে বুঝা যায় যে, বাষ্পায়ন-নলের মধ্যে স্থিরাবস্থা (steady state) প্রতিষ্ঠিত হইয়াছে। এই অবস্থায় জল-পূর্ণ একটি অংশাঙ্কিত নল পার্শ্বনলের জলে-নিমজ্জিত মুক্ত প্রান্তের উপর উল্টাইয়া ধরা হয়। এখন কাঁচনলের ছিপিটি খুলিয়া স্বল্প পরিমাণ (0.1—0 2 গ্রাম) পরীক্ষণীয় তরল-পূর্ণ একটি ক্ষুদ্র নমুনা-গোলক বা ছিপিযুক্ত অতি ক্ষুদ্র বোতল (যাহাকে সাধারণতঃ **হফ্‌মান বোতল**, Hofmann's bottle বলা হয়) ভিতরে প্রবেশ করাইয়া সঙ্গে সঙ্গে কাঁচনলের ছিপিটি আবার যথাস্থানে আটকানো হয়। বাষ্পায়ন-নলের তলদেশে পড়িবামাত্র বোতলটির ছিপি আপনা হইতেই খুলিয়া যায় এবং তরলটি অতি দ্রুত বাষ্পায়িত হইতে থাকে। উৎপন্ন বাষ্প তাহার **সম-আয়তন বায়ুকে** অপসারিত করে এবং উহা পার্শ্বনল দিয়া নিক্রান্ত হইয়া অংশাঙ্কিত নলে সঞ্চিত হয়। অতঃপর সংগৃহীত বায়ুসমেত অংশাঙ্কিত নলটিকে উল্টানো অবস্থাতেই জলপূর্ণ একটি লম্বা পাত্রের মধ্যে এমনভাবে আংশিক নিমজ্জিত অবস্থায় দণ্ডায়মান রাখা হয় যাহাতে উহার ভিতরে ও বাহিরে জল একই তলে থাকে। এই অবস্থায় সংগৃহীত বায়ুর আয়তন লক্ষ্য করা হয়, ইহাই স্বাভাবিক তাপমাত্রায় বাষ্পয়ন নলে উৎপন্ন বাষ্পের আয়তনের সমান এবং উহার চাপ হইবে স্বাভাবিক বায়ুচাপ ও সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্প-চাপের অন্তরফলের সমান। সুতরাং, নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট জ্ঞাত ওজন-পরিমাণ বাষ্পের আয়তন এইভাবে নির্ণয় করিয়া পদার্থটির বাষ্প-ঘনত্ব ও আণবিক ওজন পূর্বোক্ত সমীকরণের সাহায্যে সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

বাষ্প-ঘনত্ব (Vapour Density) **:** দুইটি বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে 4.1 নং সমীকরণটি ($d = PM/RT$) ব্যবহার করিয়া আমরা পাই—

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \ldots \quad \ldots \quad (4{\cdot}2)$$

গ্যাস দুইটির মধ্যে একটি হাইড্রোজেন হইলে সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায়—

$$\text{বাষ্প-ঘনত্ব (হাইড্রোজেনের অনুপাতে)} = \frac{d\ \text{গ্যাস}}{d\ \text{হাইড্রোজেন}} = \frac{M\ \text{গ্যাস}}{2} \quad \ldots \quad (4.3)$$

সুতরাং, হাইড্রোজেনের আপেক্ষিকে যে-কোন গ্যাসের ঘনত্ব উহার আণবিক ওজনের অর্ধেক। হাইড্রোজেনের আপেক্ষিকে কোন গ্যাসের ঘনত্বকে অনেক সময় উহার বাষ্প-ঘনত্ব বলা হয়; সুতরাং নিম্নলিখিত সূত্রটি প্রতিপন্ন হয়: "যে-কোন গ্যাসের

বাষ্প-ঘনত্ব উহার আণবিক ওজনের অর্ধেক।' পরবর্তী বিভিন্ন আলোচনায় এই সূত্রটি প্রায়শঃই ব্যবহার করা হইয়াছে।

সংখ্যাগত গণনা পদ্ধতি ঃ আণবিক ওজন গণনার তিনটি আপাত-বিভিন্ন পদ্ধতিতে নিম্নলিখিত তিনটি সূত্রের যে-কোনটি ব্যবহার করা যাইতে পারে :—(1) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ, $PV=nRT=(g/M)RT$, অথবা (2) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন 22.4 লিটার, অথবা, (3) আণবিক ওজন $=2\times$ বাষ্প ঘনত্ব। এই তিনটি গণনা পদ্ধতিই নিম্নে প্রদর্শিত হইল। সম্ভবপর সকল ক্ষেত্রে প্রথম পদ্ধতিটি ব্যবহার করাই ছাত্রছাত্রীদের পক্ষে সর্বাধিক সুবিধাজনক, কারণ ইহাই সর্বাপেক্ষা সহজ পদ্ধতি এবং ইহার ব্যবহার সর্বব্যাপক।

বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, তিনটি পদ্ধতিই মূলত: এক ও অভিন্ন, কারণ, প্রত্যেক পদ্ধতিতেই এমন একটি ধ্রুবক রাশি ব্যবহার করিতে হয় যাহা অন্য কোন সূত্র হইতে প্রাপ্ত। প্রথম পদ্ধতিতে R-এর মান, দ্বিতীয় পদ্ধতিতে 22.4 লিটার ও তৃতীয় পদ্ধতিতে হাইড্রোজেনের ঘনত্বের পরম মান প্রয়োজন হয়। সহজেই দেখানো যাইতে পারে যে, উল্লিখিত তিনটি ধ্রুবকই পরস্পরের সহিত সম্পর্কযুক্ত।

উদাহরণ 1. ভিকটর মেয়ার পদ্ধতিতে 0·1 গ্রাম পরিমাণ কোন উদ্বায়ী তরল পদার্থ 15°C তাপমাত্রায় ও 765 মি. মি. চাপে 20 সি. সি. বায়ু অপসারিত করে; উল্লিখিত আয়তন পরিমাপকালে বায়ু জলের উপর সংগৃহীত হইয়াছিল। তরলটির আণবিক ওজন গণনা কর (15°C তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ=13 মি. মি.)।

(ক) প্রথম পদ্ধতি :

গ্যাসীয় চাপ, $P=(765-13)$ মি. মি. $=\frac{752}{760}$ বায়ুচাপ।

গ্যাসীয় আয়তন, $V=20$ সি. সি $=0.02$ লিটার।

তাপমাত্রা, $T=(273+15)°K=288°K$; গ্যাসের ওজন, $g=0·1$ গ্রাম।

R (গ্যাস ধ্রুবক) $=0.082$ লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী।

আদর্শ গ্যাস সমীকরণে $(PV=nRT=(g/M)RT)$ উল্লিখিত মানসমূহ বসাইয়া আমরা পাই—

$$\frac{752}{760}\times 0.02=\frac{0.1}{M}\times 0.082\times 288$$

অর্থাৎ, $M=119·3$।

(খ) দ্বিতীয় পদ্ধতি :

প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় গ্যাসীয় আয়তন $=18.76$ সি সি. $\left(\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\right.$ সূত্রটি ব্যবহার করিয়া প্রাপ্ত)।

সুতরাং, 18.76 সি. সি. গ্যাসের ভর 0.1 গ্রাম।

অর্থাৎ, 22.4 লিটার " " $\frac{0.1}{18.76}\times 22.4\times 1000$ গ্রাম $=119.4$ গ্রাম

যেহেতু প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন 22.4 লিটার, অতএব এই ক্ষেত্রে গ্যাসটির আণবিক ওজন $=119.4$।

(গ) তৃতীয় পদ্ধতি :

প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় গ্যাসীয় আয়তন $=18.76$ সি.সি এবং গ্যাসের ভর 0·1 গ্রাম।

সুতরাং, গ্যাসের ঘনত্ব $=\frac{0.1}{18.76}$ গ্রাম/সি.সি.।

অতএব, বাষ্প-ঘনত্ব $=\frac{\text{গ্যাসের ঘনত্ব}}{\text{হাইড্রোজেনের ঘনত্ব}}=\frac{0.1}{18.76\times0\ 00009}=59\ 2$ ।

আণবিক ওজন $=2\times$ বাষ্প-ঘনত্ব $=2\times59\ 2=118\ 4$

বাষ্প-ঘনত্ব গণনা করিবার পক্ষে এই শেষোক্ত পদ্ধতিটি যথেষ্ট সহায়ক। ইহার কিছুটা অদল-বদল করিয়া প্রথমে গ্যাসীয় ঘনত্ব ও তারপরে 4.1 নং সমীকরণটি প্রয়োগ করিয়া আণবিক ওজন M নির্ণয় করা যাইতে পারে।

প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতি (Method of Limiting Density) :

(ক) **আণবিক ওজন নির্ণয় :** আণবিক ওজন ও গ্যাসীয় ঘনত্বের পারস্পরিক সম্পর্ক (4.1 নং সমীকরণ) নিম্নলিখিতভাবেও প্রকাশ করা যাইতে পারে—

$$M=\frac{dRT}{P}=\left(\frac{d}{P}\right)RT \qquad \ldots\ \ldots\ \ldots\ (4.4)$$

যেহেতু সাধারণ গ্যাস ও বাষ্পসমূহ আদর্শ গ্যাস সমীকরণকে কেবল মোটামুটিভাবে মানিয়া চলে এবং উল্লিখিত 4.4 নং সমীকরণটি আদর্শ গ্যাস সমীকরণেরই কিছুটা পরিবর্তিত রূপ, কাজেই উল্লিখিত সমীকরণটিও কেবল মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য মাত্র, অর্থাৎ বাস্তব তথ্যের সহিত ইহা পুরাপুরি সামঞ্জস্যপূর্ণ হয় না। অবশ্য পূর্বেই (পৃষ্ঠা ৯) বলা হইয়াছে যে, যথেষ্ট নিম্নচাপে সকল গ্যাসই আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিকে সম্পূর্ণ সঠিকভাবে মানিয়া চলে ; সুতরাং গ্যাসীয় চাপ প্রায় লুপ্ত হইলে, অর্থাৎ অতি নিম্নচাপে পরীক্ষার ফলাফলের ভিত্তিতে উল্লিখিত সমীকরণটি হইতে আণবিক ওজন M-এর সঠিক মান পাওয়া যাইতে পারে। এই বিশেষ অবস্থায় সমীকরণটিকে লেখা যায়—

$$M=\left(\frac{d}{P}\right)_0 RT \qquad \ldots\ \ldots\ \ldots\ (4.5)$$

এখানে '0' সূচকটির অর্থ হইল এই যে, গ্যাসীয় চাপ শূন্য (0) মানের প্রতি ক্রম-অগ্রসরমান। কিন্তু অতি নিম্নচাপে গ্যাসের ঘনত্ব নিরূপণের পরীক্ষা বিশেষ ফলপ্রসূ হয় না, কারণ এই অবস্থায় ঘনত্বের মান অতি নগণ্য, কাজেই পরীক্ষাগত ভুলের মাত্রা খুব বেশি হয়। শূন্য চাপ পর্যন্ত রৈখিক পরিবর্ধন পদ্ধতি

(Method of graphical extrapolation) অবলম্বন করিলে এই অসুবিধা দূর করা যায়।

অবশ্য গ্যাসীয় চাপের সহিত গ্যাসীয় ঘনত্বের পারস্পরিক সম্পর্কের গ্রাফ আঁকিলে এইরূপ লৈখিক পরিবর্ধন সম্ভবপর হয় না, কারণ শূন্য চাপে যে-কোন গ্যাসের ঘনত্ব সম্পূর্ণ লোপ পায়। কিন্তু চাপের পরিবর্তনের সহিত তুলনামূলকভাবে ঘনত্ব ও চাপের অনুপাতের (অর্থাৎ, একক চাপে ঘনত্বের মানের) পরিবর্তনকে গ্রাফে সূচিত করিলে যে রেখা পাওয়া যায়, তাহাকে শূন্য চাপ পর্যন্ত পরিবর্ধিত করিলে শূন্য চাপে $\left(\frac{d}{P}\right)$-এর মান, অর্থাৎ 4.5 নং সমীকরণে উল্লিখিত $\left(\frac{d}{P}\right)_0$-এর মান পাওয়া যায়। এই প্রান্তিক মানকে শূন্য চাপ অবস্থায় প্রতি একক চাপে ঘনত্ব বলা যাইতে পারে। শূন্য চাপে উক্ত অনুপাতের মান শূন্য (0) হয় না, অন্তিম প্রান্তিক মানের দিকে উহা ক্রমশঃ অগ্রসর হয় মাত্র। বিষয়টি এইভাবে সহজেই বুঝা যাইতে পারে: চাপ হ্রাসের সঙ্গে-সঙ্গে গ্যাসীয় ঘনত্বও হ্রাস পায় এবং চাপের স্বল্পতম মানের (infinitesimal value) ক্ষেত্রে ঘনত্বের মানও স্বল্পতম হয়, কিন্তু উভয়ের অনুপাতের একটি নির্দিষ্ট প্রান্তিক মান শেষ পর্যন্ত বজায় থাকিবেই।

প্রান্তিক ঘনত্বের মান

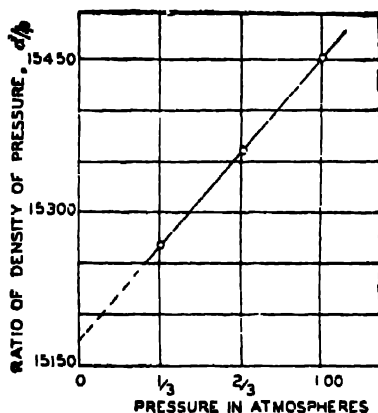
চাপ (বায়ুচাপ একক)	মিথাইল ফ্লুয়োরাইড		আর্গন	
	প্রতি লিটারের ওজন (গ্রাম)	(*d*/P)	প্রতি লিটারের ওজন (গ্রাম)	(*d*/P)
1·0000	1·5454	1·5454	1 78364	1·78364
0·6667	1·0241	1·5361	1·18874	1·78311
0·3333	0·5091	1 5274	0·59419	1·78257

মিথাইল ফ্লুয়োরাইডের ক্ষেত্রে উপরোক্ত পদ্ধতিটির প্রয়োগ-প্রণালী নিম্নে প্রদর্শিত হইল। চাপের পরিবর্তনের সহিত তুলনামূলকভাবে (*d*/p)-এর মানের পরিবর্তন 15 নং চিত্রের গ্রাফে দেখানো হইয়াছে। প্রাপ্ত রেখাটি মোটামুটিভাবে সরলরৈখিক ধরণের, এবং উহাকে এমনভাবে পরিবর্ধিত করা হইয়াছে (রেখাটির বিন্দু-অঙ্কিত পরিবর্ধিত অংশ) যাহাতে উহা চাপ-অক্ষকে (*y*-অক্ষ) ছেদ করে। এই ছেদবিন্দুর কোটির মান হইল গ্যাসটির প্রান্তিক ঘনত্ব, অর্থাৎ শূন্য চাপে (*d*/P)-এর মান। লক্ষণীয় যে, এই প্রান্তিক অবস্থায় যে-কোন গ্যাস আদর্শ আচরণ করে। 15 নং চিত্র হইতে দেখা যাইতেছে যে, আলোচ্য ক্ষেত্রে (*d*/P)-এর প্রান্তিক মান হইতেছে 1·5177। এইভাবে অক্সিজেনের ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষার ফলাফলের ভিত্তিতে অনুরূপ মান পাওয়া যায় 1·4277। এখন 4·2 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই: 1·5177 : 1·4277=

CH_3F-এর আণবিক ওজন : 32 (অক্সিজেনের আণবিক ওজন) ; অর্থাৎ, মিথাইল ফ্লুয়োরাইডের আণবিক ওজন পাওয়া যায় 34·012।

অপর বিকল্প পদ্ধতিতে 4·5 নং সমীকরণটি সরাসরি ব্যবহার করা যাইতে পারে। প্রান্তিক অবস্থায় উল্লিখিত সমীকরণটি সঠিকভাবে প্রযোজ্য বলিয়া $(d/P)_0$-এর প্রাপ্ত মান উহাতে বসাইয়া M-এর সঠিক মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

Fig. 15—লৈখিক পরিবর্ধন দ্বারা প্রান্তিক ঘনত্ব নির্ধারণ

(খ) পারমাণবিক ওজন নির্ণয় : প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতিটি সঠিক পারমাণবিক ওজন নির্ণয় করিবার উদ্দেশ্যেও প্রয়োগ করা যাইতে পারে। নাইট্রোজেন, আর্গন, ইত্যাদি মৌলিক গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে উল্লিখিত পদ্ধতিতে নির্ণীত আণবিক ওজনকে উহাদের অণুর সংগঠক পরমাণু সংখ্যা দ্বারা ভাগ করিলে পারমাণবিক ওজন পাওয়া যায়। উদাহরণ-স্বরূপ, পূর্ববর্তী তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, আর্গনের (d/P)-এর প্রান্তিক মান 1·78204 এবং ইহা হইতে উহার আণবিক ওজন পাওয়া যায় 39·235। আর্গন এক-পরমাণুক (monatomic) মৌল বলিয়া উহার পারমাণবিক ওজনেরও ঐ একই মান হইবে। পারমাণবিক ওজন নির্ণয়ের অপর একটি পদ্ধতি আছে ; ফ্লুয়োরিনের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতির প্রয়োগপ্রণালী নিম্নে দেখানো হইতেছে। পূর্বেই নির্ণীত হইয়াছে যে, মিথাইল ফ্লুয়োরাইডের (CH_3F) আণবিক ওজন 34·012 ; আমরা জানি, কার্বন ও হাইড্রোজেনের পারমাণবিক ওজন যথাক্রমে 12·000 ও 1·008 ; অতএব, ফ্লুয়োরিনের পারমাণবিক ওজন হইবে 34·012—(12.000+ 3×1·008)=18·99। ইহা রাসায়নিক পদ্ধতিতে প্রাপ্ত মানের (19·00) সহিত যথেষ্ট সামঞ্জস্যপূর্ণ।

অস্বাভাবিক বাষ্প-ঘনত্ব (Abnormal Vapour Density) : বাস্তব পরীক্ষাদির সাহায্যে বিভিন্ন পদার্থের গ্যাসীয় অবস্থায় ঘনত্ব নিরূপণ করিয়া কয়েকটি আকর্ষণীয় তথ্য উদ্ঘাটিত হইয়াছে। ইহা পরিলক্ষিত হইয়াছে যে, কোন কোন পদার্থের, যেমন অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বাষ্প ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান উহার তত্ত্বীয় মান (অর্থাৎ, আণবিক ওজনের অর্ধেক, 4·3 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য) অপেক্ষা অনেক কম। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যায় যে, 350°C ও 1040°C

তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বাষ্প ঘনত্ব যথাক্রমে 14·6 ও 13·45, যদিও বাষ্প-ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান হওয়া উচিত 26.75। তত্ত্বীয় মানটি যে সূত্রের উপর নির্ভরশীল, তাহা যেহেতু অ্যাভোগাড্রো প্রকল্প হইতে প্রতিপন্ন করা হইয়াছে, অতএব বুঝিতে হইবে, হয় অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের প্রয়োগ-ক্ষেত্র নিতান্তই সীমিত, নতুবা এইরূপ বিচ্যুতির সুষ্ঠু ব্যাখ্যা নির্ণয় করা প্রয়োজন।

গ্যাসীয় বিয়োজন ক্রিয়া আবিষ্কারের পর উপরোক্ত অসামঞ্জস্য সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে। পরীক্ষাকালীন তাপীয় অবস্থায় অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের কিছুসংখ্যক অণু $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3+HCl$ সমীকরণ অনুযায়ী অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডে পরাবর্ত্যভাবে (reversibly) বিয়োজিত হয়; সুতরাং আমরা যাহা বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা পরিমাপ করি তাহা আসলে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের কিছুসংখ্যক অবিয়োজিত অণুর উপস্থিতিতে অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের সম-আণবিক (equimolecular) মিশ্রণের ঘনত্ব। যেহেতু বিয়োজনের ফলে মোট অণুসংখ্যা বৃদ্ধি পায়, অতএব মোট আয়তনও বর্ধিত হয়, এবং ঘনত্ব আয়তনের ব্যস্তানুপাতী বলিয়া উহার মান তদনুসারে হ্রাস পায়। বিয়োজন সম্পূর্ণ মাত্রায় ঘটিলে অণুসংখ্যা পূর্বাপেক্ষা দ্বিগুণিত হয় এবং ফলতঃ ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান তত্ত্বীয় মানের অর্ধেক হওয়া উচিত, বাস্তবক্ষেত্রেও মোটামুটি এইরূপই লক্ষ্য করা যায়।

গ্যাসীয় বিয়োজনের পরীক্ষামূলক প্রমাণ :

ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান হইতে বিচ্যুতির যে ব্যাখ্যা উপরের অনুচ্ছেদে দেওয়া হইয়াছে, তাহা সংশ্লেষণ ও বিশ্লেষণ, এই উভয়প্রকার পরীক্ষামূলক সুদৃঢ় ভিত্তির উপর প্রতিষ্ঠিত। সংশ্লেষণমূলক প্রমাণ হইল এই যে, 350°C বা তদপেক্ষা উচ্চ তাপমাত্রায় সম-আণবিক পরিমাণ অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইড গ্যাস মিশ্রিত করিলে আয়তনের বিশেষ কোনরূপ সঙ্কোচন ঘটে না। ইহা হইতে বুঝা যায়, ঐ তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের পারস্পরিক বিক্রিয়ায় অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড গঠিত না হইয়া অপরিবর্তিত অবস্থায় স্বচ্ছন্দে পাশাপাশি থাকিতে পারে। দ্বিতীয়তঃ, সরাসরি বিশ্লেষণমূলক পরীক্ষার দ্বারাও যে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড বাষ্পে অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের স্বাধীন অস্তিত্ব প্রমাণ করা যায়, তাহা নিম্নে বর্ণিত হইল (16 নং চিত্র)।

উচ্চ চাপপিষ্ট কঠিন NH_4Cl দ্বারা তৈয়ারী সছিদ্র প্লাগ দ্বারা একটি লম্বা ও মোটা নলকে দুইটি কক্ষে বিভক্ত করা হয় এবং উহাদের যে কোন একটি কক্ষে প্লাগের কাছাকাছি কিছু পরিমাণ কঠিন NH_4Cl রাখা হয়। নলের যে অংশে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের স্তূপ রাখা হইয়াছে সেই অংশকে উত্তপ্ত করা হয় এবং প্লাগের উভয় পার্শ্বে কোন নিষ্ক্রিয় গ্যাস, যথা নাইট্রোজেন মন্থরগতিতে চালনা করা হয়। উত্তাপে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডে বিয়োজিত হয়

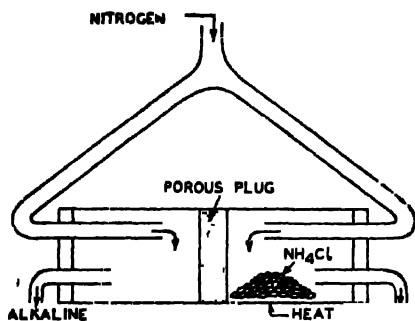



Fig. 16—অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বিয়োজন

এবং উহাদের মধ্যে অ্যামোনিয়া অধিকতর হাল্‌কা বলিয়া উহা হাইড্রোজেন ক্লোরাইড অপেক্ষা অধিকতর দ্রুতগতিতে সছিদ্র প্লাগের মধ্য দিয়া অপর পার্শ্বে যায়। এই কারণে এই দ্বিতীয় কক্ষের গ্যাসের মধ্যে অ্যামোনিয়ার আধিক্য হেতু উহার ক্ষারধর্মিতা পরিলক্ষিত হয় এবং যে কক্ষে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড রহিয়াছে সেই কক্ষ হইতে নিষ্ক্রান্ত গ্যাসে হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের আধিক্য হেতু উহার অ্যাসিডধর্মিতা পরিলক্ষিত হয়। এই পরীক্ষাটি সন্দেহাতীত ভাবে প্রমাণিত করে যে, উত্তপ্ত করিলে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড বাষ্প অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডে বিয়োজিত হয়।

বিয়োজন-মাত্রার গণনা-পদ্ধতি : বাষ্পীয় অবস্থায় কোন পদার্থের মোট অণুসংখ্যার যে ভগ্নাংশ বিয়োজিত হয় তাহাকে পদার্থটির বিয়োজন মাত্রা (Degree of Dissociation) বলে ; ইহা সাধারণতঃ ভগ্নাংশিক রাশি অথবা শতকরা ওজন-পরিমাণের হিসাবে প্রকাশ করা হইয়া থাকে। পদার্থের **বিয়োজন-মাত্রা** উহার

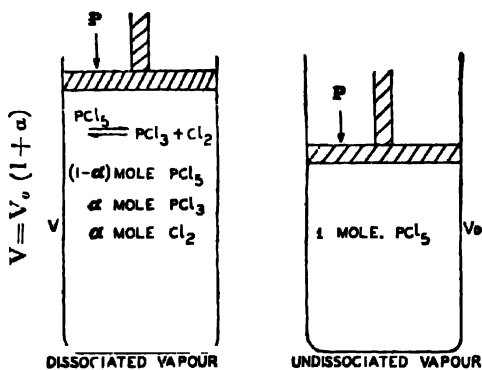
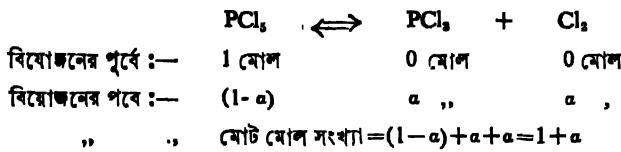



Fig. 17—PCl_5 বাষ্পের বিয়োজন

বাষ্প-ঘনত্বের মান হইতে গণনা করা যায়। PCl_5-এর বিয়োজন-মাত্রার গণনা-পদ্ধতি নিয়ে দেখানো হইল। কেবল PCl_5 ই নহে, যে সকল পদার্থের প্রতি

অণুর বিয়োজনে দুইটি অণু উৎপন্ন হয় সেই সকল পদার্থের ক্ষেত্রেই এই পদ্ধতিটি প্রযোজ্য।

	PCl_5	$\Longleftrightarrow$	PCl_3	+	Cl_2
বিয়োজনের পূর্বে :—	1 মোল		0 মোল		0 মোল
বিয়োজনের পরে :—	$(1-\alpha)$		α ,,		α ,
,, ,,	মোট মোল সংখ্যা $=(1-\alpha)+\alpha+\alpha=1+\alpha$				

ফসফরাস পেণ্টাক্লোরাইডের বিয়োজন ক্রিয়ার সমীকরণ এইরূপ : $PCl_5 \Longleftrightarrow PCl_3+Cl_2$। ধরা যাক, 1 মোল পরিমাণ ফসফরাস পেণ্টাক্লোরাইড বাষ্পীভূত করা হইল এবং তাহার α ভগ্নাংশ পরিমাণ ফসফরাস ট্রাইক্লোরাইড ও ক্লোরিনে বিয়োজিত হইল (17 নং চিত্র)। স্বভাবতঃই α মোল পেণ্টাক্লোরাইডের বিয়োজনের ফলে α মোল ট্রাইক্লোরাইড ও α মোল ক্লোরিন উৎপন্ন হইবে এবং $(1-\alpha)$ মোল পরিমাণ পেণ্টাক্লোরাইড অবিয়োজিত অবস্থায় থাকিবে। সুতরাং বিয়োজনের পরে মিশ্রণে স্থিত বিভিন্ন পদার্থের মোট মোল-সংখ্যা হইবে $(1-\alpha)+\alpha+\alpha=1+\alpha$। অতএব, বিয়োজনের ফলে মোট মোল-সংখ্যা 1 হইতে বৃদ্ধি পাইয়া $(1+\alpha)$ হয়, এবং তাহার ফলে আয়তনও ঐ একই অনুপাতে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় (কারণ, স্থির চাপে আয়তন V মোট মোল-সংখ্যা n-এর সহিত সমানুপাতিক)।

ধরা যাক, বিয়োজন না ঘটিলে আয়তন হইত V_0 এবং বিয়োজনের ফলে বাষ্পের প্রকৃত আয়তন হইয়াছে V। অতএব লেখা যাইতে পারে—

$$\frac{V}{V_0}=\frac{1+\alpha}{1}=\frac{d_0}{d} \text{ (যেহেতু, ঘনত্ব } d \text{ আয়তন V-এর ব্যস্তানুপাতী) } \quad \ldots(4\cdot6)$$

অর্থাৎ, $d_0=d(1+\alpha)$ ... ... (4·7)

$$\therefore\quad \alpha=\frac{d_0-d}{d} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (4.8)$$

এই সমীকরণে d_0 = **ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান** (অর্থাৎ, বিয়োজন না ঘটিলে ঘনত্বের যে মান হইত), এবং d = **পরীক্ষায় নির্ণীত প্রকৃত ঘনত্ব** ; d_0 ও d, উভয়ের মানই সমান চাপে পরিমাপ করা প্রয়োজন।

সুতরাং, প্রকৃত ঘনত্ব d এবং তত্ত্বীয় ঘনত্ব d_0 (পরম এককে ও আপেক্ষিক এককে উহার মান যথাক্রমে 4.1 ও 4.3 নং সমীকরণ হইতে পাওয়া যায়) জানা থাকিলে উপরোক্ত 4.8 নং সমীকরণ হইতে বিয়োজন-মাত্রা α-এর মান সহজেই গণনা করিয়া পাওয়া যায়। এখানে লক্ষণীয় যে, d_0 ও d — উভয়কেই একই এককে প্রকাশ করা প্রয়োজন, অর্থাৎ বাষ্পের ঘনত্বের মান বায়ু বা হাইড্রোজেনের আপেক্ষিকে অথবা পরম এককে প্রকাশ করিতে হইবে।

ইহা বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, 4.8 নং সমীকরণটি কেবল স্থির-চাপ অবস্থার ক্ষেত্রে প্রযোজ্য এবং স্থির-আয়তন অবস্থার ক্ষেত্রে সমীকরণটি নিতান্তই অর্থহীন হইয়া পড়ে, কারণ এই অবস্থায় ঘনত্ব (অর্থাৎ, ভর/আয়তন)-এর মান পরিবর্তিত হয় না। অবশ্য, স্থির-আয়তনে গ্যাসীয় চাপ যেহেতু মোল-সংখ্যার সমানুপাতিক, অতএব এই ক্ষেত্রে 4.6 নং সমীকরণের পরিবর্তে লেখা যাইতে পারে—

$$1 + a = \frac{P}{P_0} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (4.9)$$

এই সমীকরণটির অপর একটি ভিন্ন রূপ ৬২ পৃষ্ঠায় 3 নং উদাহরণে ব্যবহৃত হইয়াছে।

যদি একটি অণু n অণুতে বিয়োজিত হয় তবে 4.8 নং সমীকরণ নিম্নলিখিত সাধারণ রূপ গ্রহণ করে—

$$a = \frac{\;}{(n-1)\,d} \qquad (4.10)$$

গ্যাসীয় বিয়োজনের আরও কয়েকটি উদাহরণ ঃ অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের ন্যায় আরও অনেক পদার্থেরই বাষ্প-ঘনত্বের প্রকৃত মান তত্ত্বীয় মানের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যবিহীন এবং এইরূপ সকল ক্ষেত্রেই অসঙ্গতির প্রকৃত কারণ গ্যাসীয় বিয়োজনের ভিত্তিতে সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে। এই বিষয়ে কয়েকটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ নিয়ে আলোচনা করা হইল।

(ক) ফস্‌ফরাস পেণ্টাক্লোরাইড (PCl_5) ঃ ফসফরাস পেণ্টাক্লোরাইডের বাষ্প-ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান হওয়া উচিত 104·2 ; কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে দেখা যায়, চাপ ও তাপমাত্রার পরিবর্তনের সঙ্গে সঙ্গে ইহার বাষ্প-ঘনত্বের মানও পরিবর্তিত হয় এবং মোটামুটিভাবে বলা যায়, তত্ত্বীয় মান হইতে উহার অর্ধেক মান পর্যন্ত এইরূপ পরিবর্তন সীমাবদ্ধ থাকে (তালিকা দ্রষ্টব্য)। বাষ্প-ঘনত্বের মান এইরূপ হ্রাস পাইবার কারণ নিম্নলিখিত বিয়োজন ক্রিয়ার অনুমানের ভিত্তিতে ব্যাখ্যা করা হয় ঃ $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$।

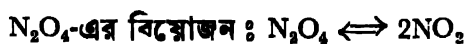
PCl_5-এর বিয়োজন ($PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$)

(ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান=72 (বায়ু=1)

তাপমাত্রা, °C	ঘনত্ব (বায়ু = 1)	শতকরা বিয়োজন
190	4.99	44.3
200	4.85	48.5
230	4.30	67.4
250	4.00	80.0
300	3.65	97·3

সাধারণ অবস্থায়ই বাষ্পটি সামান্য ভগ্নাংশিক পরিমাণে বিয়োজিত হয় এবং তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে এই ভগ্নাংশের মান ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইয়া অবশেষে 300°C তাপমাত্রার উর্দ্ধে বিয়োজন-ক্রিয়া প্রায় সম্পূর্ণ হয়। বিয়োজন-ক্রিয়া যত অগ্রসর হয়, বিমুক্ত ক্লোরিনের নিজস্ব সবুজ রঙের জন্য গ্যাসটি ততই অধিকতর সবুজ বর্ণ ধারণ করে। সম্পূর্ণ বিয়োজনের পূর্ববর্তী যে-কোন পর্যায়েই এই বাষ্পের মধ্যে ক্লোরিন অণু, ফসফরাস ট্রাইক্লোরাইড অণু ও ফসফরাস পেণ্টাক্লোরাইডের অবিয়োজিত অণু পরস্পর মিশ্রিত অবস্থায় থাকে।

(খ) **নাইট্রোজেন পারক্সাইড** (N_2O_4) ঃ এই পদার্থটি গ্যাসীয় বিয়োজন-বিক্রিয়ার একটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ। নিম্ন তাপমাত্রায় ইহা প্রায়-বর্ণহীন কেলাসিত কঠিন পদার্থ ; 10°C তাপমাত্রায় ইহা বিগলিত হইয়া হলুদ বর্ণের তরলে পরিণত হয়। তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে তরলের বর্ণ ক্রমশঃ গাঢ়তর হইতে থাকে এবং 22°C তাপমাত্রায় তরলটি ফুটিয়া লালচে-বাদামী বর্ণের বাষ্পে পরিণত হয়। তাপমাত্রা আরও বৃদ্ধি করিলে বাষ্পের বর্ণ আরও গাঢ়তর হইতে থাকে এবং 140°C তাপমাত্রায় বর্ণের গাঢ়তা সর্বাধিক হয়, বাষ্পটি প্রায় কালো দেখায়। তাপমাত্রা ধীরে ধীরে হ্রাস করিলে বিপরীত পরিবর্তন ঘটে। গ্যাসীয় ঘনত্ব পরিমাপ করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে গ্যাসটি ক্রমশঃই অধিকতর মাত্রায় বিয়োজিত হইয়া NO_2 অণুতে পরিণত হয় : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$। উল্লিখিতরূপ বর্ণ পরিবর্তনের মূল কারণ হইল, N_2O_4 অণু বর্ণহীন, কিন্তু NO_2 অণু গাঢ় বাদামী, এবং যে কোন তাপমাত্রায় গ্যাসটির বর্ণ এই উভয় গ্যাসের পারস্পরিক অনুপাতের উপর নির্ভরশীল। 140°C তাপমাত্রায় বিয়োজন ক্রিয়াটি প্রায় সম্পূর্ণ হয় এবং তখন গ্যাসটির বর্ণ পুরাপুরিভাবে NO_2 অণুর বর্ণের অনুরূপ বাদামী হয়। তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে পদার্থটির বাষ্প ঘনত্বের হ্রাসপ্রাপ্তি নিম্নের তালিকায় দেখানো হইয়াছে।

N_2O_4-এর বিয়োজন ঃ $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

(বাষ্প ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান=46)

তাপমাত্রা °C	বাষ্প ঘনত্ব $H_2=1$	বিয়োজন মাত্রা
15	41·0	12.2%
35	36.22	27.0%
65	28.25	62.8%
100	24.3	89.5%
140	23 02	প্রায় 100%

তাপমাত্রা 140°C অপেক্ষা আরও বৃদ্ধি করিলে ঘনত্ব আরও হ্রাস পায় এবং বর্ণের গাঢ়ত্ব ধীরে ধীরে হ্রাস পাইতে থাকে ; অবশেষে 600°C তাপমাত্রায় গ্যাসটি

পুরাপুরি বর্ণহীন হয়। $2NO_2 \Longleftrightarrow 2NO+O_2$ সমীকরণ অনুযায়ী NO_2 অণুর নাইট্রিক অক্সাইড (NO) ও অক্সিজেন (O_2) অণুতে বিয়োজনের ফলেই উল্লিখিতরূপ বর্ণ পরিবর্তন ঘটে।

গ্যাসীয় বিয়োজনের আরও কয়েকটি উদাহরণ এখানে উল্লেখ করা যাইতে পারে যেমন হাইড্রায়োডিক অ্যাসিড ও ক্যালোমেলের বিয়োজন-ক্রিয়ার সমীকরণ যথাক্রমে এইরূপ: (i) $2HI \rightleftharpoons H_2+I_2$ এই ধরণের গ্যাসীয় বিয়োজনে বাষ্প-ঘনত্বের মান অস্বাভাবিক হয় না। (ii) $Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg + HgCl_2$ ক্যালোমেলের বিয়োজনের দৃষ্টান্তটি অতি গুরুত্বপূর্ণ এই কারণে যে, এই ক্ষেত্রে বিয়োজন ক্রিয়াটি সম্পূর্ণ মাত্রায় ঘটে বলিয়া বাষ্প ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান Hg_2Cl_2-এর তত্ত্বীয় মানের অর্ধেক হয়; সুতরাং বিয়োজন ক্রিয়ার অস্তিত্ব অনুমান না করা হইলে মনে হওয়া স্বাভাবিক যে, বাষ্পীয় অবস্থায় ক্যালোমেলের অণু HgCl রূপে থাকে। কিন্তু পরিব্যাপন (Diffusion) সংক্রান্ত পরীক্ষার দ্বারা ক্যালোমেলের বাষ্পে মুক্ত মার্কারি পরমাণুর অস্তিত্ব প্রমাণিত হইয়াছে এবং অতঃপর এই পর্যবেক্ষণের ভিত্তিতে সঠিক ব্যাখ্যা (অর্থাৎ, $Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg+HgCl_2$) করা সম্ভব হইয়াছে। (iii) অপেক্ষাকৃত ভারী অণুর বিয়োজনের ফলে হাল্‌কা অণুর উৎপত্তি কেবল যৌগের ক্ষেত্রেই নহে, অনেক মৌলের ক্ষেত্রেও ঘটে, যেমন হ্যালোজেন ($I_2 \rightleftharpoons 2I$ চতুর্দশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য), সালফার, ইত্যাদি অনেক মৌলের অণু উচ্চ তাপমাত্রায় পরমাণুতে বিয়োজিত হয়।

সংযোজন (Association): যে সকল ক্ষেত্রে বাষ্প-ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান উহাদের তত্ত্বীয় মান অপেক্ষা কম, উপরে তাহাদের বিষয়ে আলোচনা করা হইয়াছে। কিন্তু এমন কিছু কিছু উদাহরণও লক্ষ্য করা যায় যাহাদের ক্ষেত্রে বাষ্প-ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান উহাদের আণবিক সংকেতের ভিত্তিতে অনুমিত তত্ত্বীয় মান অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে; অন্য কথায় বলা যায়, এই জাতীয় পদার্থের 1 মোল পরিমাণের আয়তন 22·4 লিটার অপেক্ষা কম। নিজ নিজ স্ফুটনাংকের নিকটবর্তী তাপমাত্রায় ঘনত্ব পরিমাপ করা হইলে জল ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বাষ্পের ক্ষেত্রে এইরূপ অস্বাভাবিকতা লক্ষ্য করা যায়। বস্তুতঃপক্ষে, স্ফুটনাংক তাপমাত্রার কাছাকাছি অবস্থায় অ্যাসেটিক অ্যাসিড বাষ্পের অধিকাংশই (দুই-তৃতীয়াংশের অধিক) দ্বি-অণু (dimer) রূপে থাকে (পৃঃ ৬৩৮)। তাপমাত্রা ক্রমশঃ বৃদ্ধি করা হইলে বাষ্প-ঘনত্বের মান ধীরে ধীরে হ্রাস পাইয়া স্বাভাবিক মানে পৌঁছায় এবং তাপমাত্রা আরও অধিক বৃদ্ধি করা হইলেও এই মান মোটামুটি স্থির থাকে। এই সকল ক্ষেত্রে অনুমান করা হয় যে, বাষ্পীয় অবস্থায় পদার্থটির অণুসমূহের কিছু অংশ দ্বি-অণু বা আরও জটিল ধরণের অণু রূপে থাকে এবং এইরূপ জোট গঠনের (formation of clusters) জন্যই বাষ্প-ঘনত্বের মান বৃদ্ধি পায়। তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে এইরূপ জোটসমূহ বিভাজিত হইয়া একক অবিয়োজিত অণু বিমুক্ত হয়। অন্যান্য বিভিন্ন সূত্র হইতে প্রাপ্ত তথ্যাদির দ্বারাও এই সিদ্ধান্তের যৌক্তিকতা সম্পূর্ণ সমর্থিত হয়। অবস্থাবিশেষে

গ্যাসীয় পদার্থের এইরূপ সাংগঠনিক রূপান্তরকে গ্যাসীয় সংযোজন (Gaseous association) বলে।

সংযোজনের আরও কয়েকটি উদাহরণ এখানে উল্লেখ করা যাইতে পারে। অ্যালুমিনিয়াম, আয়রণ, বেরিলীয়াম ইত্যাদি ধাতুর ক্লোরাইড লবণসমূহ বাষ্পীয় অবস্থায় যথাক্রমে Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6, Be_2Cl_4, ইত্যাদির ন্যায় আচরণ করে। কোন কোন মৌল, যথা সালফার ও ফসফরাসের বাষ্প বিভিন্ন তাপমাত্রায় বিভিন্ন মাত্রার জটিল গঠনের অণু রূপে থাকে।

উদাহরণ 2. নাইট্রোজেন পারক্সাইডের (N_2O_4) বাষ্প-ঘনত্ব 35 হইলে উহাতে NO_2-এর (i) শতকরা ওজন-পরিমাণ এবং (ii) শতকরা আয়তন-পরিমান গণনা কর।

(*i*) $d_0 = d(1+\alpha)$ সমীকরণটি হইতে এই ক্ষেত্রে পাওয়া যায়—

d_0 = বাষ্প-ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান $= \frac{1}{2}(N_2O_4) = \frac{14\times2+16\times4}{2} = 46$ এবং

d = বাষ্প-ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান $= 35$

সুতরাং, $46 = (1+\alpha)\times 35$ অর্থাৎ, $\alpha = 0.314$

N_2O_4 অণুসমূহের যে ভগ্নাংশ পরিমাণ NO_2 অণুতে বিয়োজিত হয় $= 0.314 = 31.4\%$ = N_2O_4-এর বিয়োজনমাত্রা

∴ NO_2-এর শতকরা ওজন-পরিমাণ $= 31.4\%$। স্বভাবতঃই বুঝা যায় যে, ইহাই বিয়োজন-মাত্রার মান। ইহা ওজন-পরিমাণ বিয়োজন শতাংশ ; আয়তন পরিমাণ নহে (নিম্নে দ্রষ্টব্য)।

(ii) যেহেতু গ্যাসীয় আয়তন মোট মোল-সংখ্যার সমানুপাতিক, অতএব লেখা যাইতে পারে—
NO_2-এর আয়তন 2α-এর সমানুপাতিক।

N_2O_4-এর ,, $(1-\alpha)$,, ,, ।

মোট আয়তন $(1-\alpha)+2\alpha=(1+\alpha)$-এর সমানুপাতিক।

সুতরাং NO_2-এর শতকরা আয়তন-পরিমাণ $=100\times\frac{2\alpha}{1+\alpha} = \frac{100\times0.628}{1.314} = 47.8\%$

N_2O_4-এর শতকরা আয়তন-পরিমাণ $=100\times\frac{1-\alpha}{1+\alpha} = 100\times\frac{1-0.314}{1+0.314} = 52.2\%$

ইহা লক্ষণীয় যে, শতকরা আয়তন-পরিমাণ শতকরা ওজন-পরিমাণ অপেক্ষা ভিন্ন, কারণ প্রথমোক্ত রাশিটি শতকরা মোল-পরিমাণের সমান, কিন্তু দ্বিতীয় রাশিটি তাহা নহে (২২৭ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

উদাহরণ 3. এক লিটার আয়তন একটি কোয়ার্টজ ফ্লাস্কে 0.891 গ্রাম আয়োডিন 1001°C তাপ মাত্রায় বাষ্পীভূত করিলে উহার চাপ হয় 0.4742 বায়ুচাপ। মোট আয়োডিন অণুর কত ভগ্নাংশ মুক্ত পরমাণু হিসাবে আছে তাহা গণনা কর।

আমরা জানি $PV=nRT$। যেহেতু বিয়োজনের ফলে মোট মোল-সংখ্যা 1 হইতে বৃদ্ধি পাইয়া

$(1+\alpha)$ হয়, অতএব এই ক্ষেত্রে সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় : $PV=(1+\alpha)nRT$। সমীকরণটিতে α ব্যতীত অপর সকল রাশির মান বসাইলে আমরা পাই—

$$1+\alpha=\frac{PV}{nRT}=\frac{PV}{(g/M)RT}=\frac{PVM}{gRT}$$

$$=\frac{0.4742\times2\times127}{0.891\times0.0821\times1274}=1.293$$

$\therefore\ \alpha=0.293$, অথবা 29.3%

সুতরাং, নির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় আয়োডিন অণুর শতকরা 29.3 ভাগ মুক্ত পরমাণুতে ($I_2 \rightleftharpoons 2I$) বিয়োজিত হইয়াছে।

প্রশ্নমালা

1. গ্যাস ও তরলের বাষ্প-ঘনত্ব নিরূপণের বিভিন্ন পদ্ধতিসমূহ সংক্ষেপে বর্ণনা কর।

2. উদ্বায়ী তরলের আণবিক ওজন নির্ণয় করিবার ভিক্টর মেয়ার পদ্ধতিটি সবিস্তারে বর্ণনা কর।

3. "তাপমাত্রার পরিবর্তনের সঙ্গে গ্যাসের ঘনত্ব পরিবর্তিত হয়, কিন্তু বাষ্প-ঘনত্ব স্থির অপরিবর্তিত থাকে"—এই তথ্যটি ব্যাখ্যা কর। এই তথ্যটির কোন ব্যতিক্রম আছে কি? কোন্ তত্ত্বের ভিত্তিতে এই সকল ব্যতিক্রম ব্যাখ্যা করা হইয়াছে?

4. "অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বাষ্প-ঘনত্বের মান অস্বাভাবিক"; অস্বাভাবিক বাষ্প-ঘনত্ব বলিতে কি বুঝায়? কোন তত্ত্বের সাহায্যে এই তথ্য ব্যাখ্যা করা গিয়াছে? এই তত্ত্বের সমর্থনে পরীক্ষামূলক প্রমাণ বর্ণনা কর। অস্বাভাবিক বাষ্প-ঘনত্ব বিশিষ্ট আর দুইটি পদার্থের উল্লেখ কর।

5. নিম্নলিখিত পদার্থগুলির উপর তাপজনিত প্রভাব বর্ণনা কর : অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড, ফসফরাস পেন্টাক্লোরাইড।

6. নিম্নলিখিত পদার্থসমূহের আণবিক ওজন কি ভাবে নির্ণয় করিবে—অ্যাসিটোন, জিঙ্ক বাষ্প, মার্কারি বাষ্প, অক্সিজেন, ইথার ও ক্লোরোফর্ম?

7. হাইড্রায়োডিক অ্যাসিডকে উত্তপ্ত করিলে উহা হাইড্রোজেন ও আয়োডিনে বিয়োজিত হয় ($2HI \rightleftharpoons H_2+I_2$)। এই ক্ষেত্রে অস্বাভাবিক বাষ্প-ঘনত্ব পরিলক্ষিত হইবে কি না, তাহা যুক্তি সহকারে আলোচনা কর। কি কি অবস্থায় বিয়োজন সত্ত্বেও বাষ্প-ঘনত্বের মাপ অস্বাভাবিক হইবে না, তাহা আলোচনা কর।

8. হফ্‌মান পদ্ধতির দ্বারা ক্লোরোফর্ম বাষ্পের আণবিক ওজন নির্ণয়ের পরীক্ষায় নিম্নলিখিত ফলাফল পাওয়া গেল : তরলের ওজন 0.2704 গ্রাম; বাষ্পের আয়তন 113 সি. সি., বাষ্পের তাপমাত্রা 99.6°C; পরীক্ষাকালীন বায়ুমণ্ডলীয় চাপ 747 মি. মি.; নলে পারদস্তম্ভের উচ্চতা 285.2 মি. মি.। ক্লোরোফর্মের আণবিক ওজন গণনা কর। [120.3]

9. ডুমা পদ্ধতির দ্বারা 100°C তাপমাত্রায় বেঞ্জিনের আণবিক ওজন নির্ণয়ের পরীক্ষায় নিম্নলিখিত ফলাফল পাওয়া গেল : বায়ুতে গোলকের ওজন 29.1840 গ্রাম ; বেঞ্জিনসহ আবদ্ধ গোলকের ওজন 29.3458 গ্রাম ; 0.998 ঘনত্ববিশিষ্ট জলপূর্ণ গোলকের ওজন 114.1 গ্রাম ; পরীক্ষাকালীন বায়ুমণ্ডলীয় চাপ 760 মি. মি. প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় বায়ুর ঘনত্ব 0.001293 গ্রাম/সি. সি. ; পরীক্ষাকালীন স্বাভাবিক তাপমাত্রা 25°C। বেঞ্জিনের আণবিক ওজন গণনা কর। [79.5]

(আভাস : বেঞ্জিনের ওজনের প্লবতাজনিত সংশোধন কর, অর্থাৎ উহার আপাত-ওজনের সহিত সমআয়তন বায়ুর ওজন যোগ কর। আলোচ্য ক্ষেত্রে এইরূপ সংশোধন নগণ্য নহে, কারণ ইহার মান বেঞ্জিনের ওজনের প্রায় অর্ধেক)।

10. নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে একটি পদার্থের আণবিক ওজন গণনা কর : 0.16 গ্রাম পরিমাণ পদার্থকে বাষ্পীভূত করা হইলে উহা 17°C তাপমাত্রায় ও 764 মি. মি. চাপে 26.2 সি. সি. আয়তন জলীয় বায়ু অপসারিত করে (17°C তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ = 14 মি. মি.)। [73.6]

11. ভিক্টর মেয়ার পদ্ধতিতে 0·0623 গ্রাম পরিমাণ কোন একটি পদার্থ 15°C তাপমাত্রায় ও 750 মি. মি. চাপে 31.5 সি. সি. আয়তন জলীয় বায়ু অপসারিত করে। পদার্থটির আণবিক ওজন নির্ণয় কর (15°C তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ 12.7 মি. মি.)। [48]

12. ভিক্টর মেয়ার পদ্ধতির প্রয়োগে নিম্নলিখিত ফলাফল পাওয়া গেল :

ব্যবহৃত তরলের ওজন = 0.0572 গ্রাম
অপসারিত শুষ্ক বায়ুর আয়তন = 15.3 সি. সি.
পরীক্ষাকালীন স্বাভাবিক তাপমাত্রা = 23.5°C
ব্যারোমিটারে পরিলক্ষিত চাপ = 763.2 মি. মি.

তরলটির আণবিক ওজন, এবং S.T.P.-তে উহার গ্যাসের পরম ঘনত্ব গণনা কর।
[90.6 ; 0.00403 g/cm^3]

13. 380°C তাপমাত্রায় ও 813.8 মি. মি. চাপে বাষ্পীভূত হইলে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের ঘনত্ব হয় প্রতি লিটারে 0.6257 গ্রাম। উহার বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর। [70.8%]

14. 60°C তাপমাত্রায় নাইট্রোজেন পারক্সাইডের বাষ্প-ঘনত্ব 30.21। উহাতে NO_2 অণুর শতকরা ওজন-পরিমাণ ও শতকরা আয়তন-পরিমাণ নির্ণয় কর।
[68.7% ; 52.3%]

15. বাষ্পীয় অবস্থায় PCl_5 বিয়োজিত হইয়া ফসফরাস ট্রাইক্লোরাইড ও ক্লোরিন উৎপন্ন হয়। 182°C ও 220°C তাপমাত্রায় গ্যাস-মিশ্রণের বাষ্প-ঘনত্ব যথাক্রমে 73.5 ও 62। 182°C ও 220°C তাপমাত্রায় PCl_5-এর বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর (P = 31)। [41·6% ; 68.0%]

16. 21.5°C তাপমাত্রায় ও 783 মি. মি. চাপে 0.874 গ্রাম আয়োডিন 137

সি. সি. বায়ু অপসারিত করে। পরীক্ষাকালীন তাপমাত্রায় আয়োডিনের বাষ্প-ঘনত্ব ও বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর। ($I_2 \rightleftharpoons I+I$)। [74.8 ; 69.7%]

17. 4.5 গ্রাম PCl_5-কে সম্পূর্ণভাবে বাষ্পীভূত করা হইল এবং একক বায়ুচাপে এবং 252°C তাপমাত্রায় এই বাষ্পের আয়তন হইল 1700 সি. সি.। PCl_5-এর বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর ($P=31$; $Cl=35.5$)। [82.4%]

18. অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বিয়োজনসংক্রান্ত পরীক্ষাটি বর্ণনা কর। 90°C তাপমাত্রায় হাইড্রোজেনের আপেক্ষিকে নাইট্রোজেন পারক্সাইডের (N_2O_4) বাষ্প-ঘনত্ব 24·8। এই তাপমাত্রায় N_2O_4-এর বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর ($N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$)। [85·4%]

19. অ্যাভোগাড্রো সূত্র কোন্ অবস্থায় সঠিকভাবে প্রযোজ্য? গ্যাসীয় ঘনত্ব পরিমাপ দ্বারা সঠিক পারমাণবিক ও আণবিক ওজন নিরূপণ পদ্ধতির তত্ত্বীয় নীতি আলোচনা কর।

20. লক্ষ্য করা গেল, জ্ঞাত আণবিক ওজনবিশিষ্ট একটি গ্যাসের আচরণ আদর্শ গ্যাস সমীকরণ হইতে যথেষ্ট মাত্রায় বিচ্যুত ; এইরূপ বিচ্যুতির কারণ গ্যাসীয় অণুর বিয়োজন অথবা আদর্শ গ্যাস সমীকরণের সহিত গ্যাসীয় আচরণের অসঙ্গতি উভয়ই হইতে পারে। এই বিচ্যুতির মূলগত কারণ নির্ণয়ের উদ্দেশ্যে তুমি কি পরীক্ষা করিবে?

21. '$M = \frac{dRT}{P}$' সমীকরণে R ও P যথাক্রমে ক্যালরি/ডিগ্রী ও বায়ুচাপ এককে প্রকাশ করিলে *d*-কে কোন্ এককে প্রকাশ করিতে হইবে?

[গ্রাম-বায়ুচাপ/ক্যালরি, অর্থাৎ গ্রাম/41.5 সি. সি.]

22. বিশুদ্ধ HD এবং H_2 ও D_2-এর সম-আণবিক মিশ্রণ সনাক্ত করিতে হইলে কি পরীক্ষা করা প্রয়োজন? (D = ভারী হাইড্রোজেন, অর্থাৎ ডয়টেরিয়াম)।

23. এমন কোন প্রকার গ্যাসীয় বিয়োজন কি সম্ভব যাহাতে গ্যাসটির বাষ্প-ঘনত্বের মান অস্বাভাবিক হইবে না?

[স্থির-আয়তন অবস্থায় অথবা যে সকল ক্ষেত্রে বিয়োজনের ফলে অণুসংখ্যা সমান থাকে, সেই ক্ষেত্রে, যথা $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$]

24. 124.8° ও 164.8°C তাপমাত্রায় অ্যাসেটিক অ্যাসিড বাষ্পের বাষ্প-ঘনত্ব যথাক্রমে 45·2 ও 37.1। অ্যাসেটিক অ্যাসিড বাষ্পের সংযোজন-মাত্রা গণনা কর। [67% ;

পঞ্চম অধ্যায়

গ্যাস-তরল পরিবর্তন ॥ তরল অবস্থা

(Gas-Liquid Transition : The Liquid State)

তরল পদার্থের ধর্ম (Properties of Liquids) **:** নিম্নলিখিত তিনটি বিশিষ্ট ধর্ম তরল অবস্থার পরিচায়ক :—

(*i*) তরল প্রবাহিত হইতে সক্ষম ;

(*ii*) তরল মাত্রেরই উপর পৃষ্ঠতল বর্তমান ;

এবং (*iii*) তরল আধারের আকৃতি গ্রহণ করে, কিন্তু ইহার আয়তন সুনির্দিষ্ট থাকে। গ্যাসের ন্যায় অধিকারক্ষম সম্পূর্ণ আয়তন ব্যাপিয়া ছড়াইয়া পড়ে না।

অন্যান্য প্রায় সকল ভৌত ধর্মের ক্ষেত্রেও গ্যাস ও তরলের মধ্যে লক্ষণীয় পার্থক্য বর্তমান। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, সাধারণতঃ গ্যাস অপেক্ষা তরলের ঘনত্ব বহুগুণ বেশী ; তরলের ঘনত্ব গ্যাসীয় ঘনত্ব অপেক্ষা মোটামুটি প্রায় এক হাজার গুণ অধিক। সংকোচন-শীলতার (compressibility) বিচারে উভয় অবস্থার পার্থক্য আরও অধিক লক্ষণীয় এই কারণে যে, গ্যাসের তুলনায় তরলের সংকোচনশীলতা মোটামুটি দশ-সহস্রাংশ মাত্র। আর একটি বিষয়ে উভয় অবস্থার মধ্যে বিশেষ লক্ষণীয় পার্থক্য হইল উহাদের সান্দ্রতার (viscosity) উপরে তাপমাত্রার প্রভাব। তাপ প্রয়োগে তরল পদার্থের সান্দ্রতা কমে, অর্থাৎ উহা অধিকতর অবাধ-প্রবাহী হয় ; পক্ষান্তরে, গ্যাসীয় অবস্থার ক্ষেত্রে তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে সান্দ্রতা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায়।

সাধারণতঃ যদিও আমরা খেয়াল করি না, কিন্তু প্রকৃতপক্ষে ইহা বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, উত্তাপ প্রয়োগে তরল পদার্থের প্রসারের মাত্রা কঠিন পদার্থের তুলনায় বহুগুণ বেশী, — উহা গ্যাসীয় প্রসারণের প্রায় সমপর্যায়ভুক্ত। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 লিটার আদর্শ গ্যাসের তাপমাত্রা 1°C বৃদ্ধি করিলে উহার আয়তন বৃদ্ধি পায় 3.66 ঘন সেন্টিমিটার এবং অনুরূপ অবস্থায় 1 লিটার পেন্টেন বা অ্যাসিটোনের আয়তন বৃদ্ধির পরিমাণও যথেষ্ট, প্রায় 1.5 ঘন সেন্টিমিটার।

ইহা খুবই তাৎপর্যপূর্ণ যে, তরল ও গ্যাসীয় অবস্থার মধ্যে কোন মূলগত পার্থক্য নাই ; কারণ বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা দেখা যায় যে, ঘনীভবন ব্যতিরেকেই এক অবস্থা হইতে ধীরে ধীরে অলক্ষিতে অপর অবস্থায় রূপান্তর সম্ভবপর। এই বিষয়টি 'অবস্থার ক্রমাবর্তন' (Continuity of state) নামক পরবর্তী একটি অনুচ্ছেদে আলোচিত হইবে।

অবস্থা ও আন্তঃ-আণবিক ভ্যান ডার ওয়ালস আকর্ষণ :
:কে, তরল অবস্থার অস্তিত্বই ইহা প্রমাণ করে যে, এই অবস্থায় পদার্থের ণবিক আকর্ষণ যথেষ্ট প্রবল, নতুবা আণবিক গতিশক্তির প্রভাবে তরলের চতুর্দিকে ছড়াইয়া পড়িয়া উহাকে গ্যাসে পরিণত করিত। এই আন্তঃ-আকর্ষণের জন্যই আদর্শ গ্যাস-সূত্র হইতে উহার বিচ্যুতি ঘটে এবং ঘ ঘনীভবন প্রক্রিয়ায় পদার্থের গ্যাসীয় অবস্থা হইতে তরল অবস্থায় রূপান্তর অবশ্য এইরূপ আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ বলের মান সম্পর্কে বিশেষ কিছু অদ্যাপি জানা যায় নাই। বিজ্ঞানী ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ (Van der তাঁহার বিখ্যাত অবস্থাবোধক সমীকরণে এইরূপ আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ-বলের সার্বজনীন অস্তিত্বের ধারণা সর্বপ্রথম প্রবর্তন করেন এবং তাঁহার নামানুসারে এইরূপ বলের নামকরণ করা হইয়াছে **ভ্যান ডার ওয়ালস বল** (Van der Waals Force)। অণুসমূহ নিস্তড়িৎ (অসমাবর্তক, non-polar) হওয়া সত্ত্বেও উহাদের মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ কিভাবে ঘটে আধুনিক কোয়ান্টাম তত্ত্বে তাহা সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করা গিয়াছে। কোয়ান্টাম বলঘটিত হ্রাসবৃদ্ধির (Quantum mechanical fluctuations) ফলে অণুসমূহের মধ্যে একটি তাৎক্ষণিক (instantaneous) চৌম্বক-ক্ষেত্র সৃষ্টি হয় এবং এই চৌম্বক-ক্ষেত্রগুলির মধ্যে পারস্পরিক তড়িৎ-চুম্বকীয় ক্রিয়ার (electromagnetic interaction) প্রভাবেই ভ্যান ডার ওয়াল্‌স বলের উৎপত্তি ঘটে।

তরলের অন্তর্বর্তী গঠন : যেহেতু পদার্থের তরল অবস্থা একটি মধ্যবর্তী পর্যায়, সুতরাং আশা করা যাইতে পারে যে, তরলের আণবিক মানচিত্র কঠিন ও গ্যাসীয় অবস্থার অন্তর্বর্তী হইবে। যেহেতু আদর্শ গ্যাসের অণুসমূহ সম্পূর্ণ বিশৃঙ্খলভাবে, এবং আদর্শ কঠিন পদার্থের অণুগুলি পুরাপুরি সুশৃঙ্খলভাবে (অর্থাৎ শূন্য এনট্রপি, zero entropy) সজ্জিত থাকে, অতএব এই দুই অবস্থার মধ্যবর্তী তরল অবস্থার সংগঠনে আণবিক শৃঙ্খলা ও বিশৃঙ্খলা উভয়েরই যথোপযুক্ত সংমিশ্রণ থাকাই স্বাভাবিক। বস্তুতঃপক্ষে বিভিন্ন সূত্র হইতে সংগৃহীত তথ্যাদি হইতে প্রমাণিত হয় যে, খুব সামান্য মাত্রায় হইলেও তরল পদার্থের সংগঠনে আণবিক শৃঙ্খলা অতি অবশ্যই বর্তমান ; বস্তুতঃ তরল পদার্থের ধর্ম লক্ষ্য করিলে যেন মনে হয় যে, কঠিন অবস্থার স্মৃতি তরল অবস্থাতেও অন্ততঃ কিছু মাত্রায় বজায় থাকে। এই জন্যই আজকাল তরল পদার্থকে অসংখ্য ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র সুশৃঙ্খল টুকরার বিশৃঙ্খল সমাবেশ মনে করা হয়।

যাহা হউক, যদিও কঠিন ও গ্যাসীয় অবস্থা সম্বন্ধে গভীর তাত্ত্বিক জ্ঞান বর্তমান,

তবুও কঠিন ও গ্যাসীয় অবস্থার তুলনায় তরল অবস্থার কোন সন্তোষজনক মডেল খাড়া করিতে বৈজ্ঞানিকগণ এ পর্যন্ত সক্ষম হন নাই। এই উক্তিটির ব… একটি সহজ তথ্যের দ্বারা নিশ্চিতভাবে বোঝা যায়। কঠিন ও গ্যাসের আ… তাপের তাত্ত্বিক ব্যাখ্যা ভালভাবে করা যায়, কিন্তু তরলের আপেক্ষিক বিষয়টিকে কোন তত্ত্বের দ্বারাই ভালভাবে প্রতিষ্ঠিত করা যায় না। তরল অবস্থা সম্বন্ধে আমাদের আলোচনা তাত্ত্বিক স্তরে না হইয়া শুধুমা… ভৌতধর্মসম্বন্ধীয় বর্ণনা-মূলক স্তরেই নিবদ্ধ থাকিবে, যাহা এই অধ্যায়ের অংশে ও সপ্তম অধ্যায়ে করা হইয়াছে।

অবস্থার ক্রমাবর্তন : অ্যান্‌ড্রুজের পরীক্ষা (Continuity of State : Andrews' Experiments) 1861 হইতে 1870 খ্রীষ্টাব্দ, এই দশকে বিজ্ঞানী অ্যান্‌ড্রুজ (Andrews) বিভিন্ন তাপমাত্রায় কার্বন ডাইঅক্সাইড গ্যাসের উপরে ক্রম-বর্ধমান চাপের প্রভাব সম্পর্কে বিভিন্ন পরীক্ষা-নিরীক্ষা করেন। তাঁহার এই গবেষণার ফলাফল 18নং চিত্রে গ্রাফের আকারে প্রদর্শিত হইল ; ইহাতে চাপ পরিবর্তনের সঙ্গে গ্যাসীয় আয়তন পরিবর্তনের প্রকৃতি রেখাঙ্কিত করা হইয়াছে। প্রতিটি রেখা কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গ্যাসীয় চাপ ও আয়তনের পারস্পরিক সম্পর্কের পরিচয় দেয় বলিয়া উহাদের **সমতাপীয় রেখা** (isothermal curves) বলা হয়। GBAL সমতাপীয় রেখাটি 20°C তাপমাত্রায় কার্বন ডাইঅক্সাইডের চাপ ও আয়তনের সম্পর্ক প্রকাশ করিতেছে। এই রেখাটি হইতে স্পষ্টই বুঝা যায় যে, চাপ বৃদ্ধি করিলে গ্যাসীয় আয়তন ক্রমশঃ হ্রাস পায়। B বিন্দুতে গ্যাসটি ঘনীভূত হইয়া তরলে রূপান্তরিত হইতে শুরু করে এবং যেহেতু কোন স্থির তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত বাষ্পের সংস্পর্শে রক্ষিত তরলের বাষ্প-চাপ সর্বদা সুনির্দিষ্ট ধ্রুবক মানে থাকে, অতএব B হইতে A বিন্দু পর্যন্ত রেখাটি সমান্তরালভাবে অগ্রসর হয়, যতক্ষণ না A বিন্দুতে পৌঁছিয়া গ্যাসীয় কার্বন ডাইঅক্সাইড পুরাপুরিভাবে তরলে রূপান্তরিত হয়। সুতরাং, B বিন্দুটি 20°C তাপমাত্রায় কার্বন ডাই-অক্সাইডের

Fig. 18—কার্বন-ডাইঅক্সাইডের অ্যান্‌ড্রুজ-সমতাপীয় রেখা

সম্পৃক্ত বাষ্পীয় অবস্থা নির্দেশ করে এবং A বিন্দুটি উহার পুরাপুরি তরল অবস্থার পরিচয় দেয়। A ও B-এর মধ্যবর্তী যে-কোন বিন্দু সম্পৃক্ত চাপ অবস্থায় তরল ও বাষ্পের মিশ্র অবস্থা সূচিত করে। B ও A বিন্দুতে আয়তন পৃথক, কিন্তু চাপ সমান; কারণ, কোন স্থির তাপমাত্রায় ঘনীভবনকালে বাষ্প-চাপ পরিবর্তিত হয় না, অর্থাৎ স্থির তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত বাষ্পের চাপ অপরিবর্তনীয় ধ্রুবক মানে থাকে এবং উহা তরলের পরিমাণের উপর নির্ভর করে না। বস্তুতঃ শৃঙ্খলিত রেখা দ্বারা সীমিত গম্বুজাকৃতি ক্ষেত্রটির (dome-shaped) প্রত্যেক বিন্দুই তরল ও গ্যাসের সহাবস্থান সূচিত করে।

A হইতে L পর্যন্ত রেখাটি তরল CO_2-এর উপরে ক্রমবর্ধমান চাপের প্রভাব প্রকাশ করে; গ্যাস অপেক্ষা তরল অনেক কম সংকোচনশীল বলিয়া সমতাপীয় রেখার এই অংশটি অত্যন্ত খাড়া প্রকৃতিবিশিষ্ট হয়। সুতরাং, AB অংশটিকে 20°C তাপমাত্রায় গ্যাসীয় ও তরল কার্বন ডাই-অক্সাইডের সমতাপীয় রেখাংশ দুইটির মধ্যবর্তী যোগসূত্র মনে করা যাইতে পারে। লক্ষ্য করা যায় যে, বিভিন্ন তাপমাত্রানুযায়ী অঙ্কিত বিভিন্ন সমতাপীয় রেখার সমান্তরাল অংশের প্রান্তবিন্দুগুলি (অর্থাৎ, A ও B) পরস্পর যুক্ত করিলে সংযোজক বক্র-রেখাটি সংকট তাপমাত্রার কাছাকাছি অবস্থায় উপবৃত্তাকার হইয়া থাকে, যাহার শীর্ষবিন্দু C অবশ্যই সংকট-বিন্দুর সহিত অভিন্ন হইবে।

সংকট তাপমাত্রা (Critical Temperature) : তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে সমান্তরাল অংশ AB-এর পরিসর ক্রমশঃ সংকুচিত হয় এবং অবশেষে 31°C তাপ-মাত্রায় ইহার অস্তিত্ব সম্পূর্ণ লোপ পায় ও সমতাপীয় রেখাটি অতি সামান্য বক্রতা-প্রাপ্ত হয় (C, বক্র-বিন্দু, inflexion point)। 31°C তাপমাত্রার ঊর্ধ্বে সমান্তরাল অংশ AB-এর কোন অস্তিত্বই লক্ষিত হয় না এবং এই অবস্থায় বাহ্যিক চাপ যতই বৃদ্ধি করা হউক না কেন, গ্যাসটি কিছুতেই তরলে রূপান্তরিত হয় না, অর্থাৎ উহা সনাক্ত-করণ যোগ্য পৃথক কোন তরল দশা (phase) প্রাপ্ত হয় না। এই অবস্থায় সমতাপীয় রেখাগুলির আকৃতি আয়তকেন্দ্রিক পরাবৃত্ত (rectangular hyperbola) ধরণের হইয়া থাকে এবং উহাদের ক্ষেত্রে বয়েল সূত্রটি মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য হয়। AB-এর ন্যায় সমান্তরাল অংশের অস্তিত্ব যেহেতু ঘনীভবন ক্রিয়া সূচিত করে, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, প্রত্যেক গ্যাসেরই এমন একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রা থাকে (CO_2-এর ক্ষেত্রে 31°C), যাহার ঊর্ধ্বে গ্যাসটির উপরে যত অধিক পরিমাণ বাহ্যিক চাপই প্রয়োগ করা হউক না কেন, কিছুতেই উহা তরলীভূত হয় না; এই তাপমাত্রাকে গ্যাসের **সংকট তাপমাত্রা** (Critical temperature) বলা হয়।

গভীর তত্ত্বের দৃষ্টিভঙ্গীতে বলা যাইতে পারে যে, সংকট তাপমাত্রা হইল এমন একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রা যাহার উর্দ্ধে অণুসমূহের গতিশক্তির মান এত অধিক হয় যে, চাপ প্রয়োগে অণুসমূহকে যতই ঘন-সন্নিবিষ্ট করা যাউক না কেন, গ্যাসটিকে তরলীকরণের পক্ষে আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ-বল যথোপযুক্ত প্রবল হয় না।

সংকট তাপমাত্রার নিম্নে গ্যাসকে সাধারণতঃ **বাষ্প** (vapour) বলিয়া উল্লেখ করা হয়। সংকট তাপমাত্রায় কোন গ্যাসকে তরল করিতে সর্বনিম্ন যে চাপ প্রয়োগ করা প্রয়োজন হয়, তাহাকে বলে গ্যাসটির **সংকট চাপ** (Critical pressure) এবং সংকট চাপ ও তাপমাত্রায় 1 গ্রাম-অণু (অর্থাৎ, 1 মোল) পরিমাণ গ্যাসের আয়তনকে বলা হয় **সংকট আয়তন** (Critical volume) (৭৬ পৃষ্ঠায় বিভিন্ন গ্যাসের সংকট মানের তালিকা দ্রষ্টব্য)।

অবস্থার ক্রমাবর্তন (Continuity of State): অ্যাণ্ড্রুজের পরীক্ষার ফলাফল হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, তরল ও গ্যাসীয় অবস্থার মধ্যে মূলতঃ বিশেষ কোন পার্থক্য নাই। পূর্বোল্লিখিত সমতাপীয়-রেখাগুলির প্রকৃতি বিচার করিলে দেখা যায়, অতি উচ্চ চাপপিষ্ট গ্যাসের ভৌত ধর্ম গ্যাস অপেক্ষা তরলের সহিত অধিকতর সাদৃশ্যপূর্ণ ; এমন কি, ঘনীভবন ক্রিয়া ব্যতিরেকেই প্রকৃত গ্যাসীয় অবস্থা হইতে প্রকৃত তরল অবস্থায় রূপান্তর সম্ভবপর। 18নং চিত্র হইতে বুঝা যায়, BG রেখার উপরে যে-কোন বিন্দু (অর্থাৎ, প্রকৃত গ্যাসীয় অবস্থা) হইতে AL রেখার উপরে যে-কোন বিন্দুর (অর্থাৎ, প্রকৃত তরল অবস্থা) সংযোগকারী অসংখ্য পথ আছে, এবং যদি কোন নির্দিষ্ট পথ অংশাঙ্কিত পরাবৃত্তীয় রেখা দ্বারা আবদ্ধ অঞ্চলটিকে অতিক্রম না করে,—যাহা তরল ও গ্যাসের সংমিশ্রণের নির্দেশক—তাহা হইলে ঐ পথের কোথাও পদার্থটির ভৌত অবস্থার সহসা কোনরূপ রূপান্তর ঘটিবে না, যদিও উহা প্রাথমিক গ্যাসীয় অবস্থা হইতে অবশেষে তরল অবস্থায় উপনীত হইবে। আরও সুনির্দিষ্টভাবে এইরূপ বলা যাইতে পারে : ধরা যাউক, কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় কিছু পরিমাণ গ্যাসীয় কার্বন ডাইঅক্সাইডের অবস্থা G বিন্দু দ্বারা সূচিত হইতেছে ; এখন গ্যাসটিকে স্থির-আয়তনে রাখিয়া যদি GP রেখা বরাবর ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করিয়া P বিন্দুতে উপনীত করা হয় (যাহার তাপমাত্রা 31°C-এর অধিক এবং চাপ L বিন্দুর চাপের সমান) এবং অতঃপর যদি উহাকে ধীরে ধীরে স্থিরচাপে শীতল করা হয়, তাহা হইলে L বিন্দু দ্বারা সূচিত অবস্থায় তরল কার্বন ডাইঅক্সাইড পাওয়া যাইবে। কিন্তু এই পদ্ধতি অনুসরণকালে যেহেতু কখনই অংশাঙ্কিত পরাবৃত্তীয় অঞ্চলটিকে অতিক্রম করা

হয় নাই, অতএব কোন মুহূর্তেই গ্যাস ও তরলের সহাবস্থান লক্ষিত হইবে না। এইরূপ ক্ষেত্রে ঠিক কোন্ মুহূর্তে গ্যাসটি তরলীভূত হইয়াছে তাহা সঠিকভাবে সনাক্ত করা অসম্ভব। (অবশ্য তত্ত্বীয় বিচারে সংকট সমতাপীয় রেখাকে (C,30.92°C; Fig. 18) সীমারেখা বলা চলে, এবং ইহার ডাহিনে গ্যাস ও বাঁয়ে তরল মনে করা সুবিধাজনক।)

পদার্থের এইরূপ পর্যায়ক্রমিক রূপান্তর ক্রিয়া উহার গ্যাসীয় অবস্থা হইতে তরল অবস্থায় আকস্মিক রূপান্তরের সম্পূর্ণ বিপরীত এবং এইজন্যই এইরূপ রূপান্তরকে 'অবস্থার ক্রমাবর্তন' (Continuity of State) এই আখ্যা দেওয়া হয়।

ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণের আলোকে সংকট অবস্থা (Critical phenomena in the light of van der Waals Equation): সংকট-বিন্দুর নিকটবর্তী অবস্থায় কার্বন ডাইঅক্সাইডের ন্যায় সকল গ্যাসের সমতাপীয় রেখার বৈশিষ্ট্য ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যায়। ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণে a ও b ধ্রুবকদ্বয়ের উপযুক্ত মান বসাইয়া বিভিন্ন তাপমাত্রায় চাপ ও আয়তনের যে মান পাওয়া যায়, তাহার ভিত্তিতে প্রস্তুত কার্বন ডাই-অক্সাইডের সমতাপীয় রেখাগুলি 19 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে; এই রেখাগুলিকে অনেক সময় P,V-সমতলে ভ্যান ডার ওয়ালস সমতাপীয় রেখা বলা হয়। লক্ষ্য করা যায় যে, ঘনীভবন অঞ্চলের S আকৃতি-বিশিষ্ট অংশটুকু ব্যতীত অন্যান্য স্থানে তত্ত্বীয় রেখার সহিত পরীক্ষামূলক রেখার অতি ঘনিষ্ঠ সামঞ্জস্য রহিয়াছে। অবশ্য বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা এই S আকৃতিবিশিষ্ট অংশের অস্তিত্ব খুঁজিয়া পাওয়া সম্ভব নহে, কারণ এই অংশের মধ্যস্থানটি পদার্থের এমন একটি কল্পিত অবস্থাকে নির্দেশ করে যাহা চাপ বৃদ্ধির ফলে আয়তনে প্রসারিত হয়; এরূপ

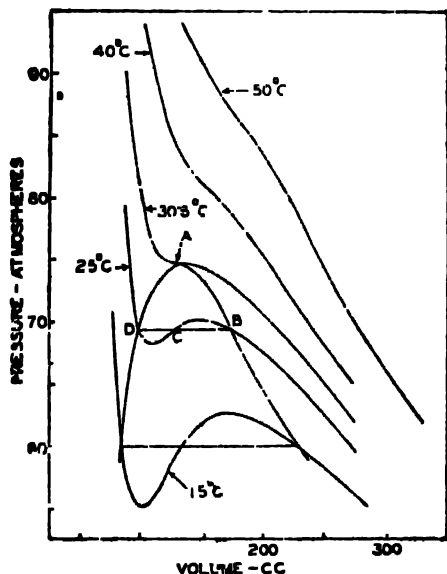



Fig 19—ভ্যান-ডার-ওয়ালস সমীকরণ অনুসারে CO_2-এর সমতাপীয় রেখা

হওয়া বাস্তবক্ষেত্রে অসম্ভব এবং বাস্তবক্ষেত্রে আমরা এমন একটি আনুভূমিক রেখা পাই যাহা S আকৃতির অংশটিকে সমান ক্ষেত্রফলবিশিষ্ট দুইটি বর্তনীতে বিভক্ত করে।

ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণের পদগুলিকে (terms) উপযুক্তরূপে সম্প্রসারিত করিবার পর V-এর ক্রম-নিম্নাভিমুখী ঘাত অনুযায়ী সাজাইলে নিম্নে প্রদত্ত ত্রিঘাত সমীকরণটি (cubic equation) পাওয়া যায় :

$$V^3 - \left[b + \frac{RT}{P} \right] V^2 + \left[\frac{a}{P} \right] V - \left[\frac{ab}{P} \right] = 0 \quad \dots (5.1)$$

ত্রিঘাত সমীকরণের তত্ত্ব অনুযায়ী বুঝা যায় যে, এই সমীকরণটিতে V-এর তিনটি বীজ-ই (roots) বাস্তব হইবে, অথবা একটি বীজ বাস্তব ও অপর দুইটি কাল্পনিক হইতে হইবে। বাস্তবের সহিত এই তথ্য সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ, কারণ যে কোন আনুভূমিক রেখা ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমতাপীয় রেখাকে কোন একটি মাত্র বিন্দুতে, অথবা যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় তিনটি বিন্দুতে ছেদ করে। তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে এই তিনটি বিন্দু ক্রমশঃ পরস্পরের নিকটবর্তী হয় এবং অবশেষে সংকট তাপমাত্রায় উহারা একই বিন্দুতে মিলিত হয়। বীজগাণিতিক ভাষায় বলা যাইতে পারে, সংকট আয়তনকে V_c ধরা হইলে $(V - V_c)^3 = 0$ হইবে, কারণ একমাত্র এই ত্রিঘাত সমীকরণেরই তিনটি বীজ ধনাত্মক, বাস্তব ও পরস্পর সমান। এই সমীকরণটিকে সম্প্রসারিত করিলে আমরা পাই :

$$V^3 - (3V_c) V^2 + 3 (V_c)^2 V - (V_c)^3 = 0 \quad \dots \quad \dots \quad \dots (5.2)$$

যেহেতু সংকট অবস্থার এই সমীকরণটি 5.1নং সমীকরণের সহিত সম্পূর্ণ অভিন্ন, অতএব প্রচলিত বীজগাণিতিক পদ্ধতি অনুযায়ী অনুরূপ পদগুলির সহগসমূহকে পরস্পর সমীকৃত করিলে আমরা পাই—

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (5.3)$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (5.4)$$

এবং, $$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (5.5)$$

এই সমীকরণগুলিতে c সূচক দ্বারা সংকট মান নির্দেশ করা হইয়াছে।

5.4 ও 5.5 নং সমীকরণ দুইটিকে কিছুটা ভিন্নরূপে সাজাইলে আমরা পাই—

$$a = 3 V_c^2 P_c, \text{ এবং,}$$

$$b = \tfrac{1}{3} V_c \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (5.6)$$

যেহেতু বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা গ্যাসের V_c-র মান উহার P_c ও T_c-র মানের

যায় তেমন সঠিকভাবে জানা যায় না, অতএব a ও b-কে P_c ও T_c-র আপেক্ষিকে প্রকাশ করাই সর্বাধিক যুক্তিসঙ্গত। 5.3 নং সমীকরণের সাহায্যে V_c-কে অপনয়ন (elimination) করিলে আমরা পাই—

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad \text{এবং,} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (5.7)$$

সংকট চাপ ও তাপমাত্রার মান জানা থাকিলে এই সমীকরণগুলির সাহায্যে গণনা করিয়া a ও b-এর মান নির্ধারণ করা যাইতে পারে, অথবা বিপরীতভাবে a ও b-এর জ্ঞাত মানের ভিত্তিতে সংকট চাপ ও তাপমাত্রার মান নির্ণয় করাও সম্ভবপর। উপরন্তু, 5.3, 5.4 ও 5.5 নং সমীকরণ তিনটি হইতে a ও b-কে অপনয়ন করিলে আমরা নিম্নলিখিত সমীকরণটি পাই :

$$R = \frac{8}{3}\frac{P_cV_c}{T_c} \quad \text{অথবা,} \quad \frac{RT_c}{P_cV_c} = \frac{8}{3} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (5.8)$$

এই সমীকরণটি হইতে বুঝা যাইতেছে যে, সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই P_cV_c/T_c অনুপাতটির একই ধ্রুবক মান ($\frac{3}{8}R$) হইবে। প্রকৃতপক্ষে অবশ্য বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে এই অনুপাতের মান বিভিন্ন হইতে দেখা যায়। RT_c/P_cV_c-এর তত্ত্বীয় মান হওয়া উচিত 2.67 ; কিন্তু অধিকাংশ গ্যাস ও তরলের ক্ষেত্রে উহার মান সাধারণতঃ 3 হইতে 4-এর মধ্যবর্তী হইতে দেখা যায় (৭৮ পৃষ্ঠার তালিকা দ্রষ্টব্য)। তথাপি ইহা নিশ্চিতভাবে অতি সন্তোষজনক যে, বিভিন্ন পদার্থের সংকট ধ্রুবকের মান যথেষ্ট বিভিন্ন হইলেও RT_c/P_cV_c-এর পরীক্ষামূলক মানের সহিত ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণের ভিত্তিতে লব্ধ তত্ত্বীয় মানের অতি ঘনিষ্ঠ সামঞ্জস্য রহিয়াছে। প্রকৃতপক্ষে, সংকট ধ্রুবকঘটিত উপরোক্ত সকল তত্ত্বীয় সমীকরণগুলিই কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য এবং পরীক্ষামূলক তথ্যাদির সহিত সম্পূর্ণরূপে মাত্রিক সঙ্গতি বিধানের পক্ষে যথেষ্ট নহে। এইরূপ ব্যতিক্রমের মূল কারণ অবশ্য ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের অসম্পূর্ণতা।

অনুরূপ অবস্থার সূত্র (The Principle of Corresponding States) : অনুরূপ অবস্থার সূত্রটি একটি সার্বজনীন সূত্র, এবং কোন নির্দিষ্ট গ্যাস ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ অনুসরণ করুক বা না করুক, সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই উহা প্রায় সঠিকভাবে খাটে। সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :—যদি দুইটি গ্যাসকে উহাদের নিজ নিজ সংকট চাপ ও তাপমাত্রা হইতে সমান আনুপাতিক দূরে রাখা হয় (অর্থাৎ, গ্যাস দুইটির P/P_c ও T/T_c-এর মান সমান হয়), তাহা হইলে উহাদের আয়তনও নিজ নিজ সংকট আয়তনের সমান ভগ্নাংশ হইবে (অর্থাৎ উভয় গ্যাসের V/V_c-র মান সমান)। এই সূত্রটির প্রযোজ্যতা পূর্বে আলোচিত একটি তথ্যের

ভিত্তিতে সহজেই বুঝা যাইতে পারে ; ৩৮ পৃষ্ঠায় উল্লিখিত হইয়াছে যে, T/T_c-র একই মানের জন্য সকল গ্যাসেরই সংকোচনশীলতা-গুণিতক, z ($=PV/nRT$) ও P/P_c-র পারস্পরিক সম্পর্কের গ্রাফ সম্পূর্ণ অভিন্ন হয়। ভ্যান ডার ওয়াল্‌স গ্যাসের ক্ষেত্রে অনুরূপ অবস্থার সূত্রটি নিম্নলিখিত ভাবে প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। 5·7 ও 5.8 নং সমীকরণ হইতে প্রাপ্ত a ও b-এর মানসমূহ ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স সমীকরণে বসাইলে আমরা পাই—

$$\left[P + \frac{3V_c^2P_c}{V^2}\right]\left[V - \frac{V_c}{3}\right] = \frac{8}{3}\frac{P_cV_cT}{T_c}$$

বামপক্ষের প্রথম ও দ্বিতীয় উৎপাদককে যথাক্রমে P_c ও V_c দ্বারা এবং দক্ষিণপক্ষকে P_cV_c দ্বারা ভাগ করিয়া সমীকরণটিকে লেখা যাইতে পারে—

$$\left[\frac{P}{P_c} + \frac{3V_c^2}{V^2}\right]\left[\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3}\right] = \frac{8}{3}\frac{T}{T_c}$$

$$\text{অর্থাৎ,}\quad \left[P_r + \frac{3}{V_r^2}\right]\left[V_r - \frac{1}{3}\right] = \frac{8}{3}T_r \qquad \ldots \quad \ldots \qquad (5.9)$$

এই সমীকরণে $P_r = \frac{P}{P_c}$, $V_r = \frac{V}{V_c}$ ও $T_r = \frac{T}{T_c}$, অর্থাৎ r সূচকটি দ্বারা সংকট মানের আপেক্ষিকে প্রাপ্ত মান বুঝায়। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, P_r, V_r ও T_r রাশি তিনটি মাত্রাবিহীন (dimensionless), এবং সমীকরণটির আকার ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণের অনুরূপ। তিনটি ধ্রুবকঘটিত যে কোন সমীকণের ক্ষেত্রেই এই ধরণের রূপান্তর সম্ভবপর।

এই সমীকরণটিকে **অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ** (equation of corresponding state) বা **অবনমিত অবস্থা-ঘটিত সমীকরণ** (reduced equation of state) বলা হয়। সর্বাধিক লক্ষণীয় বিষয় হইল, এই সমীকরণটিতে এমন কোন ধ্রুবক নাই যাহা কোন নির্দিষ্ট গ্যাসের বৈশিষ্ট্যসূচক। এই জন্যই সকল গ্যাস ও তরলের ক্ষেত্রেই সমীকরণটি সমভাবে প্রযোজ্য। এই সমীকরণটির বাস্তব তাৎপর্য এই যে, যদি দুইটি বিভিন্ন গ্যাসকে উহাদের নিজ নিজ সংকট চাপ ও তাপমাত্রা হইতে সমান দূরে রাখা হয়, তাহা হইলে উহাদের আয়তনও নিজ নিজ সংকট আয়তনের সমান ভগ্নাংশ হইবে। অন্য কথায় বলা যায়, নিজ নিজ সংকট মানের আপেক্ষিকে বিচার করিলে সকল বাস্তব গ্যাসের P-V-T আচরণের মধ্যে যথেষ্ট সাদৃশ্য লক্ষ্য করা যায়। অবশ্য অবনমিত অবস্থাঘটিত সমীকরণটি বাস্তব গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য।

সংকট ধ্রুবক নিরূপণ (Determination of Critical Constants) : বিজ্ঞানী অ্যানড্রুজ কর্তৃক সংকট তাপমাত্রা (অর্থাৎ, যে তাপমাত্রার ঊর্ধ্বে কোন চাপ প্রয়োগেই গ্যাসকে তরল করা সম্ভব নহে) সম্পর্কিত ধারণা প্রতিষ্ঠিত হইবার পর গ্যাসের সংকট মানের গুরুত্ব অনুভূত হয় এবং বিভিন্ন গ্যাসের সংকট মান পরীক্ষামূলকভাবে নির্ণীত হয় (৭৬ পৃষ্ঠার তালিকা দ্রষ্টব্য)। পদার্থের সংকট অবস্থাকালীন আচরণ কেনিয়ার দ্য লা ত্যুর (Cagniard de la Tour) কর্তৃক উদ্ভাবিত যন্ত্রের (20 নং চিত্র) সাহায্যে প্রত্যক্ষভাবে পর্যবেক্ষণ করা সম্ভব হইয়াছে। ইহার চাক্ষুষ অভিজ্ঞতা অত্যন্ত আকর্ষণীয় ও কৌতূহলজনক। তাপমাত্রা ধীরে ধীরে বৃদ্ধি করিয়া সংকট তাপমাত্রায় পৌঁছানোর সঙ্গে সঙ্গে গ্যাস ও তরলের বিভেদ-তলটি সহসা অন্তর্হিত হয় এবং তরল ও বাষ্পের একটি সমসত্ত্ব মিশ্রণ উৎপন্ন হয়। পক্ষান্তরে, শীতলীকরণ-কালে উহা পুনরায় দুইটি দশায় পৃথক হইয়া পড়ে। এইভাবে T ও P-এর মান সম্পর্কে একটা মোটামুটি ধারণা করা যাইতে পারে। বিভেদতলটি অন্তর্হিত হইবার ঠিক পূর্ব-মুহূর্তে একটি অদ্ভুত কৌতূহলজনক ঘটনা ঘটে ; তরল ও বাষ্পের সমসত্ত্ব মিশ্রণটি হইতে একপ্রকার সুদৃশ্য আভা বিকীরিত হইতে দেখা যায়। ইহাকে **সংকট আভা** (Critical opalescence) বলে।

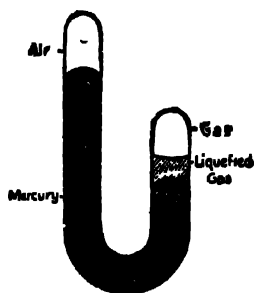



Fig. 20—সংকট অবস্থা

সংকট তাপমাত্রায় গ্যাস ও তরলের বিভেদতলটি অন্তর্হিত হইবার মূল কারণ হইল, তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে তরলের ঘনত্ব ক্রমশঃ হ্রাস পায় এবং তরলের উপরিস্থিত বাষ্পের ঘনত্ব ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতে থাকে ; অবশেষে সংকট তাপমাত্রায় পৌঁছিয়া উভয়ের ঘনত্ব সমান হইবার ফলে উহাদের বৈশিষ্ট্য ও পারস্পরিক পার্থক্য সম্পূর্ণ বিলুপ্ত হয় (21 নং চিত্র)। বস্তুতঃপক্ষে. সংকট তাপমাত্রায় উভয় অবস্থার কেবল ঘনত্ব নহে, যাবতীয় ভৌত-ধর্মাদি সর্বাংশে একই হইয়া পড়ে।

সংকট ঘনত্ব নিরূপণ (Determination of Critical Density) : উল্লিখিত যন্ত্রটি সংকট ঘনত্ব নিরূপণের পক্ষে তেমন সহায়ক নহে। বস্তুতঃপক্ষে, কোন সরাসরি প্রত্যক্ষ পদ্ধতিতে সংকট ঘনত্ব নিরূপণ করিলে উহা কখনই নির্ভুল হয় না, অনেক ত্রুটিবিচ্যুতি থাকিয়া যায়। এই কারণে সাধারণতঃ **কেইলীটেট ও ম্যাথিয়াস পদ্ধতি** (Cailletet and Mathias Method) নামে এক প্রকার গ্রাফ-ভিত্তিক পদ্ধতি (graphical method) অনুসরণ করা হয়।

উল্লিখিত বিজ্ঞানীদ্বয় নিছক অনুমানভিত্তিক এইরূপ একটি সূত্র প্রস্তাব করেন

যে, যে-কোন তরল ও উহার সম্পৃক্ত বাষ্পের ঘনত্বের গড় মান তাপমাত্রার সহিত সরলরৈখিকভাবে পরিবর্তিত হয়। সুতরাং, সংকট তাপমাত্রার নিকটবর্তী কয়েকটি বিভিন্ন তাপমাত্রায় তরল এবং উহার সহিত সাম্যাবস্থায় স্থিত বাষ্পের ঘনত্ব পরীক্ষামূলকভাবে নির্ণয় করা হয়। ঘনত্বের এই মানসমূহকে তাপমাত্রার আপেক্ষিকে বিন্দুপাত করিলে যে আবদ্ধ লেখ-চিত্র পাওয়া যায় তাহা 21নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। প্রতিটি তাপমাত্রায় তরল ও বাষ্পের ঘনত্বের গড় মানেরও অনুরূপভাবে বিন্দুপাত করা হয় এবং এই বিন্দুগুলিকে যুক্ত করিলে একটি সরলরেখা পাওয়া যায়। এই সরলরেখাটিকে সম্প্রসারিত করা হইলে উহা আবদ্ধ রেখাটিকে যে বিন্দুতে ছেদ করে তাহাই সংকট বিন্দু, এবং এই নির্দিষ্ট বিন্দুটি ঘনত্বের যে মান নির্দেশ করে তাহাই সংকট ঘনত্ব। সংকট ঘনত্বের অন্যোন্যক (reciprocal) মানকে প্রতি গ্রামের সংকট আয়তন বলা হয়।

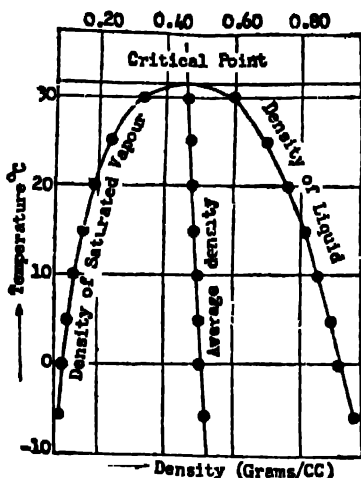



Fig. 21—সংকট ঘনত্ব নিরূপণ (কেইলীটেট্ ও ম্যাথিয়াস পদ্ধতি)

কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ পদার্থের মোলার সংকট আয়তনসহ অন্যান্য সংকট ধ্রুবকসমূহের মান পরবর্তী তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে।

সংকট ধ্রুবক

পদার্থ		T_c °K*,	P_c, বায়ুচাপ	V_c, ঘন সেন্টিমিটার	RT_c/P_cV_c
হিলিয়াম	...	5.2	2.25	61.5	3.08
হাইড্রোজেন	...	33.2	12.8	69.7	3.05
আর্গন	...	150.7	48.0	77.1	3.35
নাইট্রোজেন	..	126	33.5	90.0	3.42
অক্সিজেন	...	154.3	49.7	74.4	3.42
কার্বন ডাইঅক্সাইড	...	304.2	72.8	94.2	3.64
অ্যামোনিয়া	...	405.5	112.2	72.0	4.12
বেঞ্জিন	..	561	48.0	256.0	3.75
অ্যাসেটিক অ্যাসিড	...	594.7	47.7	171.2	4.99
অ্যাসিটোনাইট্রাইল	...	547.8	57.1	173.1	5.45
জল (H_2O)	...	647	218	57	4.29
মারকারি (Hg)	...	1900	3550	40	1.09

* লক্ষণীয় যে, °K-এর অর্থ ডিগ্রী কেলভিন এবং ইহা চরম স্কেলে তাপমাত্রারই অপর একটি নাম।

পদার্থের তিনটি ভৌত অবস্থা ।। এই ধারণার অসম্পূর্ণতা : (Three States of Matter : Inadequacy of this concept) : প্রকৃতি অনেক সময় সঙ্গতিবিহীন আচরণ করে মনে হয়; মানুষের তৈয়ারী কৃত্রিম নিয়মকানুনের আওতার বাহিরেও বহু ঘটনা ঘটিয়া থাকে। আমরা সাধারণতঃ মনে করি যে, যে কোন পদার্থকেই কঠিন বা তরল বা গ্যাসীয় যে কোন একটি সুনির্দিষ্ট অবস্থায় থাকিতে হইবে। কিন্তু অতি নিম্ন তাপমাত্রায় (প্রায় –271° C, অর্থাৎ 2.1° K-এর নীচে) হিলিয়ামের অবস্থা এই ধরাবাঁধা ছকের ব্যতিক্রম। এই তাপমাত্রায় হিলিয়ামের সান্দ্রতা সাধারণ গ্যাসীয় সান্দ্রতা অপেক্ষা অনেক কম হইয়া থাকে; তরলের ন্যায় উহা পাত্রের সর্বত্র ছড়াইয়া পড়ে, এমন কি, পাত্রের পার্শ্বতল বাহিয়া উপরে উঠিয়া বাহিরে চলিয়া আসিতেও পারে। উপরন্তু, অনেক ধাতু অপেক্ষাও উহা উৎকৃষ্টতর তাপ পরিবাহী হয়। হিলিয়ামের এইরূপ অত্যাশ্চর্য অবস্থাকে বলা হয় হিলিয়াম II (Helium II)। অবস্থাগত সাধারণ ধারণার ব্যতিক্রমস্বরূপ আরেকটি ঘটনার উল্লেখ করা যাইতে পারে। কোন কোন পদার্থের ক্ষেত্রে তরল ও বাষ্পকে উপযুক্ত চাপ প্রয়োগে এমনভাবে পারস্পরিক সাম্যাবস্থায় রাখা যাইতে পারে যাহাতে তরল অপেক্ষা বাষ্পের ঘনত্ব অধিক হয়। অতি উচ্চচাপে এইরূপ এমন একাধিক মিশ্রণের দৃষ্টান্ত লক্ষিত হইয়াছে, যে ক্ষেত্রে প্রয়োজনানুযায়ী চাপ পরিবর্তন করিয়া গ্যাস-বুদবুদকে তরলের মধ্যে ইচ্ছামত ঊর্দ্ধগামী বা নিম্নগামী করা যাইতে পারে। অসীম মহাশূন্যে আমাদের পরিচিত ত্রিবিধ ভৌত অবস্থার-বাহিরেও পদার্থের এইরূপ অনেক অপরিচিত অজ্ঞাত অবস্থা থাকা খুবই সম্ভবপর। সুতরাং বলা যায়, পদার্থের ভৌত অবস্থা সম্পর্কে আমাদের চিরাচরিত শ্রেণীবদ্ধকরণ প্রণালী কোনমতেই পুরাপুরি সুসম্পূর্ণ বা সুসার্থক নহে।

গ্যাস তরলীকরণ (Liquefaction of Gases) : খ্রীষ্টীয় আঠারো শতকের প্রথম ভাগেই গ্যাস তরলীকরণের প্রচেষ্টা শুরু হইয়াছিল, এবং অ্যামোনিয়া, সালফার ডাইঅক্সাইড, ক্লোরিন, ইত্যাদি সহজে তরলীকরণযোগ্য গ্যাস-সমূহের ক্ষেত্রে কিছু কিছু সফলতা অর্জন করাও সম্ভব হইয়াছিল। 1823 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ফ্যারাডে (Faraday) এই বিষয়ে বিধিবদ্ধ গবেষণা শুরু করেন এবং যে-সকল গ্যাসের তরলীকরণের জন্য খুব বেশী চাপ বা খুব একটা নিম্ন তাপমাত্রার প্রয়োজন হয় না, সেই সকল ক্ষেত্রে যথেষ্ট সফলতা অর্জন করেন। তাঁহার অনুসৃত পদ্ধতিটি মোটামুটি এইরূপ : উল্টানো-U-আকৃতিবিশিষ্ট একটি নলের এক অংশে কোন উপযুক্ত কঠিন পদার্থকে যথেষ্ট উত্তপ্ত করিয়া গ্যাসটি নিষ্ক্রান্ত করা হয় এবং নলের অপর প্রান্তটি হিমমিশ্রণে নিমজ্জিত রাখা হয় (Fig. 22)। নলের অভ্যন্তরে

গ্যাসীয় চাপ যথেষ্ট উচ্চমাত্রায় পৌঁছাইলে উহার অপেক্ষাকৃত শীতল অংশে গ্যাসটি তরলীভূত হইয়া পড়ে। ফ্যারাডে এই পদ্ধতিতে সালফার ডাইঅক্সাইড, হাইড্রোজেন সালফাইড, কার্বন ডাইঅক্সাইড, সায়ানোজেন ও অ্যামোনিয়া গ্যাসকে তরল করিতে সক্ষম হইয়াছিলেন।

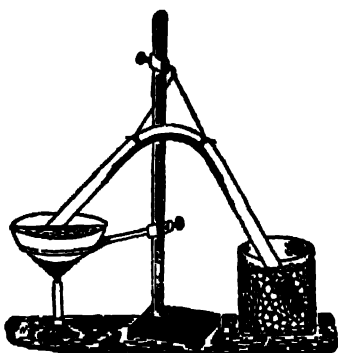



Fig. 22—ফ্যারাডের গ্যাস তরলীকরণ পদ্ধতি।

ইহার পরবর্তী উল্লেখযোগ্য গবেষণার কৃতিত্ব অর্জন করেন বিজ্ঞানী থিলোরিয়ে (Thilorier, 1834)। তিনি গ্যাসীয় কার্বন ডাইঅক্সাইডকে তরলীভূত করেন। এমন কি, তরল কার্বন ডাইঅক্সাইডের অবাধ বাষ্পীভবনের দ্বারা উহাকে কঠিন করিতেও সক্ষম হন। (কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড ; শুষ্ক বরফ, Dry Ice)।

এই সময় পর্যন্ত হাইড্রোজেন, অক্সিজেন, নাইট্রোজেন প্রভৃতি কয়েকটি গ্যাসের তরলীকরণের যাবতীয় প্রচেষ্টা ব্যর্থ হইয়াছিল ; এমন কি, 3000 বায়ুচাপের ন্যায় অত্যধিক উচ্চ চাপ প্রয়োগেও উহাদিগকে তরল করা সম্ভব হয় নাই। এই কারণে উহাদের বলা হইত স্থায়ী গ্যাস (Permanent gases)। অবশেষে, অবনমিত চাপে তরল SO_2-এর বাষ্পীভবনের ফলে যে অত্যধিক শৈত্য উৎপন্ন হয় শীতক (refrigerant) হিসাবে তাহার ব্যবহারে ও 3000 বায়ুচাপ প্রয়োগে 1877 খ্রীষ্টাব্দে কেইলীটেট ও পিকটেট (Cailletet and Pictet) নামক বিজ্ঞানীদ্বয় অক্সিজেন ও বায়ুকে তরল করিতে সক্ষম হন।

গ্যাস তরলীকরণের মূলসূত্র—বৈজ্ঞানিক ও প্রয়োগিক বিচারে নিম্নলিখিত তিনটি তত্ত্বকে গ্যাস তরলীকরণের ভিত্তিমূল বলা চলে—

(*i*) সংকট তাপমাত্রার অস্তিত্ব ;

(*ii*) রুদ্ধতাপে প্রসারণের ফলে তাপমাত্রার অবনমন ;

এবং (*iii*) পৌনঃপুনিক শীতলীকরণ নীতি

নিম্নে ইহাদের সম্বন্ধে আলোচনা করা হইল।

(*i*) অ্যাণ্ড্রুজ কর্তৃক সংকট তাপমাত্রা আবিষ্কার (Andrews' Discovery of Critical Temperature) : ইতিমধ্যে 1870 খ্রীষ্টাব্দে কার্বন ডাইঅক্সাইডের তরলীকরণ সম্পর্কে অ্যাণ্ড্রুজের পরীক্ষাগুলি (৬৯ পৃষ্ঠায় আলোচিত) এতৎবিষয়ে সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ তথ্যের উপর আলোকপাত করে। তাঁহার পরীক্ষা-

গুলি হইতে সুনিশ্চিতভাবে বুঝা যায় যে, প্রত্যেক গ্যাসের ক্ষেত্রেই এমন একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রা থাকে যাহার নিম্নেই কেবল উপযুক্ত চাপ প্রয়োগে গ্যাসটিকে তরলীভূত করা যাইতে পারে, কিন্তু উহা অপেক্ষা অধিক তাপমাত্রায় তরলীকরণের যাবতীয় প্রচেষ্টা গ্যাসটি দৃঢ়ভাবে প্রতিহত করে। এই তাপমাত্রাকে বলা হয় সংকট তাপমাত্রা।

(*ii*) **জুল-টম্সন্ ক্রিয়া বা রুদ্ধতাপে সম্প্রসারণ** (Joule-Thomson Effect or Adiabatic Expansion): বিজ্ঞানী জুল (Joule) ও টম্সন (Thomson) লক্ষ্য করেন যে, কোন গ্যাসকে সছিদ্র প্লাগের (porous plug) রন্ধ্রপথে সজোরে নিস্ক্রান্ত করাইলে গ্যাসটির তাপমাত্রা যথেষ্ট হ্রাস পায়; এই ঘটনা **জুল-টমসন ক্রিয়া** (Joule-Thomson Effect) নামে পরিচিত। জুল-টমসন ক্রিয়ার মূল কারণ হইল, সাধারণ অবস্থায় কোন গ্যাসই আদর্শ প্রকৃতির নহে, অর্থাৎ আণবিক গতীয় তত্ত্বের দৃষ্টিভঙ্গীতে বলা যায় যে, গ্যাসের অণুসমূহের মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ বর্তমান। সুতরাং, উচ্চ চাপপিষ্ট কোন গ্যাসকে নিম্ন চাপের গ্যাসের মধ্যে যদি এমনভাবে সম্প্রসারিত করা হয় যাহাতে উহাকে কোনরূপ বাহ্যিক কার্য সম্পাদন করিতে না হয়, তাহা হইলে অণুগুলির মধ্যে পারস্পরিক গড় দূরত্ব বৃদ্ধি করিতে যে শক্তি প্রয়োজন তাহা ঐ গ্যাসটি হইতেই শোষিত হয় এবং এই কারণেই গ্যাসটির তাপমাত্রা হ্রাস পায়। ইতিপূর্বে যে সকল গ্যাসকে কিছুতেই তরল করা সম্ভব হয় নাই, পরবর্তীকালে তাহাদের তরলীকরণের ক্ষেত্রে এই ক্রিয়ার আবিষ্কার অতি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা গ্রহণ করিয়াছিল (৮০ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

বিজ্ঞানী অ্যাণ্ড্রুজ এবং জুল ও টম্সন কর্তৃক তরলীকরণ প্রক্রিয়ার মূল তত্ত্বীয় নীতিসমূহ আবিষ্কৃত হইবার পর হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের ন্যায় যে গ্যাসগুলিকে তরল করা অতি দুঃসাধ্য, তাহাদের ক্ষেত্রেও উল্লেখযোগ্য সাফল্য অর্জন করা সম্ভব হইয়াছিল; এমন কি, শিল্পভিত্তিতেও উহাদের তরলীকরণ সম্ভব হইয়াছে।

তরল অবস্থায় কয়েকটি সাধারণ গ্যাসের স্ফুটনাঙ্ক নিম্নের তালিকায় দেওয়া হইল।

পদার্থ	স্ফুটনাংক (°C)	স্ফুটনাংক (°K)	পদার্থ	স্ফুটনাংক (°C)	স্ফুটনাংক (°K)
সালফার ডাইঅক্সাইড	—10.1	262.9	আর্গন	—185.7	87.3
			বায়ু	—193.1	79.9
অ্যামোনিয়া	—33.5	239.5	নাইট্রোজেন	—195.7	77.3
ক্লোরিন	—34.6	238.4	হাইড্রোজেন	—252.7	20.3
ইথেন	—161.4	111.6	হিলিয়াম	—268.9	4.1
অক্সিজেন	—182.9	90.1			

(iii) পৌনঃপুনিক শীতলীকরণ নীতি (Principle of Regenerative Cooling) : সাধারণ অবস্থায় অধিকাংশ গ্যাসেরই জুল-টমসন শীতলীকরণের মাত্রা নিতান্তই স্বল্প ; যেমন, 20°C তাপমাত্রার বায়ুর চাপ 50 বায়ুচাপ হইতে 1 বায়ুচাপে হ্রাস করিলে উহার তাপমাত্রা কমে মাত্র 12°C। কিন্তু জুল-টম্‌সন ক্রিয়ার সাহায্যে পূর্বেই শীতলীকৃত গ্যাসকে সদ্যঃ-প্রবিষ্ট গ্যাসের চতুর্দিকে প্রবাহিত করিয়া প্রথমেই উহাকে অপেক্ষাকৃত শীতল করিয়া লইয়া অতঃপর জুল-টমসন সম্প্রসারণ ঘটাইলে উহার তাপমাত্রা যথেষ্ট অধিক মাত্রায় হ্রাস পায়, কারণ এই ক্ষেত্রে অপেক্ষাকৃত নিম্ন প্রারম্ভিক তাপমাত্রায় সম্প্রসারণ ঘটে। এই অপেক্ষাকৃত শীতল গ্যাসকে পুনরায় সদ্যঃ-প্রবিষ্ট গ্যাসের শীতলীকরণে ব্যবহার করা হয় এবং পরবর্তী জুল-টমসন সম্প্রসারণকালে উহার তাপমাত্রা আরও বেশী হ্রাস পায়। বার বার এইরূপ শীতলীকরণের ফলে গ্যাসটি অবশেষে তরলীকরণের উপযুক্ত নিম্ন তাপমাত্রায় পৌঁছায়। পৌনঃপুনিক শীতলীকরণের ভিত্তিতে পরিচালিত এই প্রক্রিয়ার মূল ভিত্তি হইল, গ্যাসের প্রারম্ভিক তাপমাত্রা যত কম হইবে, জুল-টমসন শীতলীকরণের ফলে উহার তাপমাত্রার হ্রাসও তত বেশী হইবে।

তরল বায়ু উৎপাদন (Manufacture of Liquid Air) : ইংল্যাণ্ডে বিজ্ঞানী হ্যামসন (Hamson) এবং জার্মানীতে বিজ্ঞানী লিণ্ডে (Linde) সর্বপ্রথম বায়ু তরলীকরণের জন্য বৃহদায়তন শিল্প স্থাপন করিতে সক্ষম হন। তাঁহাদের ব্যবহৃত যন্ত্র জুল-টম্‌সন ক্রিয়া ও পৌনঃপুনিক শীতলীকরণ নীতির ভিত্তিতে কার্যকরী করা হইয়াছিল।

বিজ্ঞানী লিণ্ডে কর্তৃক ব্যবহৃত যন্ত্রের নকশা 23 নং চিত্রে প্রদত্ত হইয়াছে। বায়ুকে প্রথমে কার্বন ডাইঅক্সাইড ও জলীয় বাষ্প হইতে মুক্ত করা হয় ; নতুবা পরবর্তী শীতলীকরণকালে উৎপন্ন কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড ও বরফ নিষ্ক্রমণ-নলের মুখে জমিয়া গ্যাস চলাচলের পথ রুদ্ধ করিয়া দেয়। বিশুদ্ধ বায়ুকে প্রথমে হিমমিশ্রণের মধ্যে প্রবাহিত করিয়া —20°C তাপমাত্রায় ঠাণ্ডা করা হয়, অতঃপর উহাকে দুই বা তিনটি এককেন্দ্রীয় (concentric) নলের ভিতরেরটির মধ্য দিয়া 200 বায়ুচাপে সজোরে চালিত করা হয়। কয়েক শত গজ দীর্ঘ এই নলটিকে স্থান সংকুলানের জন্য কুণ্ডলীকৃত করিয়া রাখা হয়। T চিহ্নিত হাতলের সাহায্যে ভাল্‌ভের (valve) মুখটি প্রয়োজনমত খুলিয়া ঐ উচ্চ চাপবিশিষ্ট চলন্ত বায়ুকে একটি প্রকোষ্ঠের মধ্যে সহসা এমনভাবে সম্প্রসারিত হইতে দেওয়া হয় যাহাতে উহার চাপ কমিয়া প্রায় 20 বায়ুচাপে পৌঁছায়। এইরূপ সহসা সম্প্রসারণের ফলে জুল-টমসন ক্রিয়ার জন্য উহার তাপমাত্রা হ্রাস পাইয়া প্রায় —78°C এ পৌঁছায়। অতঃপর এই

শীতল বায়ু বাইরের পরিবেষ্টক নলটি দিয়া নিক্রান্ত হয়। এই নিক্রান্ত শীতল

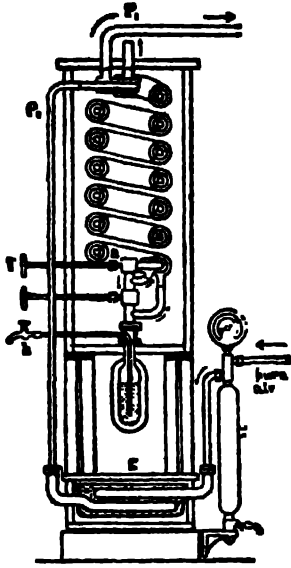



Fig. 23—Linde's Apparatus

Fig. 23—
লিণ্ডের বায়ু তরলীকরণ যন্ত্র

গ্যাসের সংস্পর্শে আসিবার ফলে ভিতরের নলে অবস্থিত চাপপিষ্ট অন্তঃ-প্রবাহী বায়ু তাপীয় পরিবহন পদ্ধতিতে সম্প্রসারণের পূর্বেই আরও ঠাণ্ডা হয়। অতঃপর পূর্ববৎ ভাল্‌ভের মধ্য দিয়া সম্প্রসারণের ফলে উহার তাপমাত্রা আরও হ্রাস পায় এবং পরিবেষ্টক নলের ভিতর দিয়া আবার নিক্রান্ত হয়। এইভাবে পর্যায়ক্রমিক শীতলীকরণ ক্রিয়ার ফলে সদ্যঃ-প্রবিষ্ট বায়ুর তাপমাত্রা যথেষ্ট হ্রাস পায়। অতঃপর, দ্বিতীয় Throttle ভাল্‌ভটিকে উন্মুক্ত করা হয় এবং ইতিমধ্যে শীতলীকৃত বায়ু এই ভাল্‌ভের মধ্য দিয়া মাত্র 1 বায়ুচাপে সম্প্রসারিত হইবার ফলে তরলীভূত হইয়া পড়ে। বায়ুর যে অংশ তরলীভূত হয় না তাহাকে নিষ্পেষক যন্ত্রে (compressor) ফেরৎ পাঠানো হয় এবং 200 বায়ুচাপে পিষ্ট করিয়া পুনরায় যন্ত্রের অভ্যন্তরে চালিত করা হয়। যথেষ্ট পরিমাণ তরল বায়ু সংগৃহীত হইলে পার্শ্বনলের পথে সাইফন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে উহাকে বাহির করিয়া লওয়া হয়। পারিপার্শ্বিক হইতে যন্ত্রের ভিতরে তাপ পরিবহন যতদূর সম্ভব কমাইবার উদ্দেশ্যে এই যন্ত্রের সকল অংশ তাপ-অপরিবাহী পদার্থ (insulators), যথা ফেল্ট (felt), উল, পালক (feather), ইত্যাদি দ্বারা বেষ্টন করিয়া রাখা হয়।

অধুনা তরল বায়ু উৎপাদনের জন্য উল্লিখিত যন্ত্র অপেক্ষা আরও উন্নত ধরণের অনেক যন্ত্র উদ্ভাবিত হইয়াছে। এই সকল যন্ত্রে জুল-টমসন ক্রিয়া ব্যতীত গ্যাসটিকে দিয়া বাহ্যিক চাপের বিরুদ্ধেও কাজ করানো হয়, যাহার ফলে গ্যাসটির তাপমাত্রা আরও দ্রুত ও অধিকতর মাত্রায় হ্রাস পায়। বিভিন্ন রাসায়নিক শিল্পে প্রয়োজনীয় তরল অক্সিজেন ও তরল নাইট্রোজেনের বিপুল চাহিদা মিটাইবার জন্য অধুনা এমন উন্নত ধরণের যন্ত্র উদ্ভাবিত হইয়াছে যাহাতে তরলীকরণ ও আংশিক পাতন প্রক্রিয়া যুগপৎ ও নিরবচ্ছিন্নভাবে কার্যকরী করা হয়। আংশিক পাতন ক্রিয়া পরিশোধক স্তম্ভে (rectifying column) সম্পন্ন করা হয়; তরল বায়ু ধীরে ধীরে ক্ষীণ ধারায় নীচে নামে ও নীচ হইতে উর্দ্ধগামী বায়ুস্রোতের সহিত মিলিত হয়। তরল অক্সিজেন (স্ফুটনাঙ্ক − 182°C) অপেক্ষা তরল নাইট্রোজেন (স্ফুটনাঙ্ক − 195°C) অধিক-

তর উদ্বায়ী বলিয়া স্তম্ভের উপরিভাগ হইতে যে বাষ্প নিক্রান্ত হয় তাহা শতকরা অতি সামান্য পরিমাণ অক্সিজেনসহ প্রায় বিশুদ্ধ নাইট্রোজেন। স্তম্ভের নীচে যে তরল সঞ্চিত হয় তাহা প্রায় বিশুদ্ধ অক্সিজেন।

গ্যাসপূর্ণ বৈদ্যুতিক বাতির বাল্‌বে আর্গন গ্যাস ও তড়িৎ-স্ফুরণ ধরণের রঙীন টিউববাতিতে (Neon sign) নিয়ন গ্যাস ব্যবহৃত হয়। এই সকল শিল্পে উহাদের যথেষ্ট চাহিদা থাকার জন্য তরল বায়ু উৎপাদনকারীগণ এই গ্যাস দুইটিও ব্যবসায়িক ভিত্তিতে প্রস্তুত করেন। আর্গনের স্ফুটনাংক নাইট্রোজেন ও অক্সিজেনের স্ফুটনাংকের মধ্যবর্তী ; এইজন্য তরল বায়ু উৎপাদক যন্ত্রের আংশিক পাতন স্তম্ভের প্রায় মাঝামাঝি অংশ হইতে যে গ্যাস নিক্রান্ত হয় তাহাতে নাইট্রোজেনের সহিত সামান্য আর্গনও মিশ্রিত থাকে। ইহাকে পরিশোধন করিলে বিশুদ্ধ আর্গন পাওয়া যায়। হিলিয়াম ও নিয়ন গ্যাস অক্সিজেন বা নাইট্রোজেন অপেক্ষা অধিকতর উদ্বায়ী ; এইজন্য চাপপিষ্ট বায়ুর যে অংশ তরলীভূত হয় না তাহাতে এই গ্যাস দুইটি বর্তমান থাকে। বায়ুর এই অংশকে যন্ত্র হইতে বাহির করিয়া লইয়া পৃথক ভাবে তরল করা হয় ; তারপরে আংশিক পাতন প্রক্রিয়ায় নাইট্রোজেন-বিমুক্ত এই গ্যাস দুইটির মিশ্রণ পাওয়া যায়। অতঃপর শীতল ও সক্রিয় (activated) চারকোলের সাহায্যে এই গ্যাস-মিশ্রণ হইতে উহাদের পৃথক করা হয়। চারকোলের সাহায্যে গ্যাস দুইটির পৃথগীকরণের মূল ভিত্তি হইল এই যে, হিলিয়াম অপেক্ষা নিয়ন চারকোলে অধিকতর মাত্রায় অবশোষিত (adsorbed) হয়, কারণ নিয়ন অধিকতর সহজে তরলীকরণযোগ্য (দ্বাবিংশতিতম অধ্যায় দ্রষ্টব্য)।

ব্যবসায়িক ভিত্তিতে শীতলীকরণের উদ্দেশ্যে ব্যবহৃত যন্ত্রাদি, যথা হিমশীতক (refrigerator), বাতানুকূল যন্ত্র (air-conditioner) ইত্যাদিতে তরল অবস্থায় বিভিন্ন উপযুক্ত গ্যাসের ব্যবহার অতিদ্রুত বৃদ্ধি পাইতেছে। এই কাজে ইদানীং অ্যামোনিয়া, সালফার ডাইঅক্সাইড, মিথাইল ক্লোরাইড, সদ্য-আবিষ্কৃত CF_2Cl_2 (যাহা শিল্পক্ষেত্রে ফ্রিয়ন (freon) বা আর্কটন (arcton) নামে পরিচিত) ইত্যাদি বহুল ব্যবহৃত হইতেছে। শেষোক্ত পদার্থটি, অর্থাৎ CF_2Cl_2 ব্যবসায়িক হিমশীতকরূপে ব্যবহারের পক্ষে আদর্শস্থানীয়, কারণ ইহা গন্ধহীন, এবং বিষাক্ত বা ক্ষয়কারী (corrosive) নহে, উপরন্তু রাসায়নিক বিচারে পদার্থটি নিষ্ক্রিয় ও স্থায়ী এবং ইহার তাপগতীয় ধর্মাদি (thermodynamical properties) অতি উত্তম।

সাধারণ হিমশীতকরূপে ব্যবহারের জন্য কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইডের যথেষ্ট চাহিদা আছে, যাহা শিল্পক্ষেত্রে সাধারণতঃ শুষ্ক বরফ (dry ice) নামে পরিচিত। কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইডের একটি ধর্ম হইল এই যে, উহা মধ্যবর্তী তরল অবস্থাকে অতিক্রম করিয়া কঠিন অবস্থা হইতে সরাসরি গ্যাসীয় অবস্থায় রূপান্তরিত হয়, কারণ উহার বাষ্প-চাপ বায়ুচাপের সমান হয় $-79°C$ তাপমাত্রাতে যাহা উহার গলনাংক $-57{\cdot}6°C$ অপেক্ষা অনেক কম। অবশ্য যথেষ্ট উচ্চচাপে উহা স্বাভাবিকভাবে তরলে রূপান্তরিত হয়, $5{\cdot}2$ বায়ুচাপে কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড $-56°C$ তাপমাত্রায় বিগলিত হয় (১৫ অধ্যায়ে ঊর্ধ্বপাতনের (sublimation) নীতি দ্রষ্টব্য)।

হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম তরলীকরণ (Liquefaction of Hydrogen and Helium) : হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম তরল করা সর্বাধিক কঠিন। ইহার কারণ হইল, এই গ্যাস দুইটির আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ-বল অত্যন্ত ক্ষীণ, ভ্যান-ডার ওয়াল্‌স ধ্রুবক "a" এর মান খুবই কম ; সুতরাং ইহাদের গ্যাসীয় অবস্থা হইতে তরল অবস্থায় রূপান্তর তখনই সম্ভব যখন তরল অবস্থায় অণুসমূহের পারস্পরিক আকর্ষণ উহাদের গতিশক্তি-জনিত তাপীয় চাঞ্চল্য অপেক্ষা বেশী হইবে। যাবতীয় গ্যাসের মধ্যে এই গ্যাস দুইটির স্ফুটনাংক সর্বনিম্ন ; কেবল তাহাই নহে, ইহাদের ক্ষেত্রে জুল-টমসন ক্রিয়াও ব্যতিক্রান্ত (anomalous) প্রকৃতির। সহসা সম্প্রসারণের ফলে ইহারা অন্যান্য গ্যাসের ন্যায় শীতল হয় না, পরন্তু উত্তপ্ত হইয়া উঠে ; এইজন্য উল্লিখিত পদ্ধতি দ্বারা ইহাদিগকে তরলীভূত করা সম্ভব নহে। পরবর্তীকালে অবশ্য দেখা গিয়াছে, যে-কোন নির্দিষ্ট চাপে প্রত্যেক গ্যাসের ক্ষেত্রেই **ব্যস্তিক তাপমাত্রা** (Inversion Temperature) নামে এমন একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রার অস্তিত্ব আছে যাহা অপেক্ষা নিম্ন তাপমাত্রায় সম্প্রসারিত করা হইলে তবেই গ্যাসটি ঠাণ্ডা হয়। হাইড্রোজেনের ব্যস্তিক তাপমাত্রা হইল — 80°C ও হিলিয়ামের — 240°C।

বিজ্ঞানী ট্রেভার্স (Travers, 1901) ও ওল্‌স্‌জেউস্কি (Olszewsky) পরস্পর-নিরপেক্ষ ও স্বাধীনভাবে হাইড্রোজেন গ্যাসকে তরল করিতে সক্ষম হন। গ্যাসটির প্রারম্ভিক তাপমাত্রা উহার ব্যস্তিক তাপমাত্রার নিম্নে আনিয়া অতঃপর জুল-টমসন ক্রিয়ার সাহায্যে উহাকে তরল করা সম্ভব হয়। বিজ্ঞানী ডেওয়ার (Dewar) সর্বপ্রথম তরল ও কঠিন হাইড্রোজেন যথেষ্ট পরিমাণে উৎপন্ন করিতে সক্ষম হন। শীতক হিসাবে তরল হাইড্রোজেন ব্যবহার করিয়া 1908 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কামেরলিঙ্‌ ওনেস্‌ (Kammerling Onnes) অনুরূপভাবে হিলিয়াম গ্যাসকে তরলীভূত করেন। 1927 খ্রীষ্টাব্দে হল্যাণ্ডের লেডেন ক্রায়োজেনিক পরীক্ষাগারে (Leyden Cryogenic Laboratory) বিজ্ঞানী কীসম (Keesom) অপেক্ষাকৃত উচ্চচাপ প্রয়োগে কঠিন হিলিয়াম প্রস্তুত করেন।

চরম শূন্যের প্রতি অগ্রগতি (March towards the Absolute Zero) : হিলিয়ামকে কঠিনীভূত করার পর পদার্থবিজ্ঞানীগণ অনধিগম্য চরম শূন্য তাপমাত্রার যতদূর সম্ভব কাছাকাছি পৌঁছাইতে বিশেষভাবে সচেষ্ট হন। 1932 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কীসম অবনমিত চাপে তরল হিলিয়ামের স্ফুটনের ফলে 1°K-এর অব্যবহিত নিম্ন তাপমাত্রায় পৌঁছাইতে সক্ষম হন। তৎকালীন প্রচলিত পদ্ধতি অবলম্বন করিয়া ইহা অপেক্ষা নিম্ন তাপমাত্রায় পৌঁছান সম্ভব নহে বলিয়া স্পষ্ট বুঝা গিয়াছিল।

1933 খ্রীষ্টাব্দে নিম্ন তাপমাত্রা উৎপাদনে এক নবযুগের সূচনা হয়; প্যারাচুম্বকীয় (paramagnetic) লবণের রুদ্ধতাপীয় বিচুম্বকায়ন (adiabatic demagnetisation) প্রক্রিয়া নামে এক সম্পূর্ণ নূতন নীতি বিজ্ঞানী ডিবাই (Debye) ও জিয়োক (Giauque) আবিষ্কার করেন। অতঃপর বিশেষ নিম্ন তাপমাত্রা উৎপাদনে এই নীতি প্রয়োগের চেষ্টা করা হয়। এই পদ্ধতির মূল নীতি হইল, প্যারাচুম্বকীয় কোন লবণকে তীব্র চৌম্বকীয় ক্ষেত্রে রাখিলে উহার চৌম্বকীয় ডাইপোলগুলি (magnetic dipoles) সুনির্দিষ্ট বিন্যাসে সজ্জিত হয় ; অতপর চৌম্বকীয় ক্ষেত্রটি অপসারণ করিলে রুদ্ধতাপে বিচুম্বকায়ন ক্রিয়ার ফলে লবণটি পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে তাপ শোষণ করে। ইহার কারণ, লবণটির চৌম্বকীয় ডাইপোলগুলির সুনির্দিষ্ট বিন্যাস নষ্ট হইয়া উহারা শৃঙ্খলাহীন হইয়া পড়ে। গ্যাডোলিনিয়াম, আয়রণ প্রভৃতি ধাতুর প্যারাচৌম্বকীয় লবণের এইরূপ চৌম্বক-তাপীয় ক্রিয়ার (magneto-thermal effect) সাহায্যে 0·001°K, অর্থাৎ 10^{-3}(°K) পর্যন্ত নিম্ন তাপমাত্রা সৃষ্টি করা সম্ভব হইয়াছে। অপর কোন উন্নততর নীতি আবিষ্কৃত না হওয়া পর্যন্ত তাপমাত্রার এই নিম্নতম সীমাই বজায় থাকিবে বিজ্ঞানীরা এইরূপ মনে করিতেন।

গত কয়েক বৎসরে কেন্দ্রীন-ঘটিত-বিচুম্বকায়ন (nuclear demagntisation) নামে আর একটি নূতন নীতির ভিত্তিতে তাপমাত্রাব নিম্নতম সীমা 10^{-5}(°K) পর্যন্ত অবনমিত করা সম্ভব হইয়াছে। আশা করা যাইতে পারে, সেদিন আর বেশী দূরে নয় যখন আমাদের প্রচলিত তাপমাত্রার স্কেলের যে নিম্নতম সীমা (অর্থাৎ চরম শূন্য তাপমাত্রা) তত্ত্বীয় বিচারে স্থিরীকৃত হইয়াছে, তাহার দশ লক্ষ (one million) ভাগের কাছাকাছি পৌঁছানো সম্ভব হইবে ; অবশ্য তাপগতিবিজ্ঞানের (thermodynamics) ধারণা হইতে ইহা স্পষ্টই বুঝা যায় যে, কোনপ্রকার বাস্তব পরীক্ষার সাহায্যে প্রকৃত চরম শূন্য তাপমাত্রায় পৌঁছানো কখনই সম্ভব নহে।

প্রশ্নমালা

1. কার্বন ডাইঅক্সাইড সম্পর্কে বিজ্ঞানী আণ্ড্রুজের পরীক্ষাসমূহ বর্ণনা কর এবং এই সকল পরীক্ষার সাহায্যে তিনি যে সকল সিদ্ধান্তে উপনীত হইয়াছিলেন তাহার বিবরণ দাও।

2. ঘনীভবন পদ্ধতির সাহায্য ব্যতিরেকে বাষ্পকে কিভাবে তরলে পরিণত করা যায়?

3. ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স সমীকরণের ভিত্তিতে অনুরূপ অবস্থার সমীকরণটি প্রতিপন্ন কর এবং উহার তাৎপর্য আলোচনা কর।

4. কোন গ্যাসের ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স ধ্রুবক দুইটির মান জানা থাকিলে গ্যাসটির সংকট ধ্রুবকসমূহের আনুমানিক মান কিভাবে নিরূপণ করিবে তাহা আলোচনা কর।

5. ভারতবর্ষের অনেক সহরে ঘর-গৃহস্থালীতে রন্ধনকার্যের জন্য বা উত্তপ্তীকরণ উদ্দেশ্যে নিম্ন আণবিক ওজন-বিশিষ্ট অনেক হাইড্রোকার্বন (প্রধানতঃ প্রোপেন বা বিউটেন) তরল অবস্থায় ইস্পাতের সিলিণ্ডারে সরবরাহ করা হয়; এই তরল বাষ্প-দশার সহিত সাম্যাবস্থায় থাকে। অক্সিজেনকে এইভাবে অর্থাৎ স্বাভাবিক তাপমাত্রায় ইস্পাতের সিলিণ্ডারে তরল অবস্থায় সরবরাহ করা কেন সম্ভব নহে তাহা ব্যাখ্যা কর। ঘর-গৃহস্থালীতে ব্যবহৃত এই ধরণের গ্যাস-সিলিণ্ডারে চাপ-পরিমাপক যন্ত্র (pressure-meter) যুক্ত করিলেও ব্যবহৃত গ্যাসের পরিমাণ জানা সম্ভব নহে কেন তাহাও বুঝাও।

6. গ্যাস তরলীকরণ উদ্দেশ্যে ব্যবহৃত বিভিন্ন পদ্ধতির সংক্ষিপ্ত বিবরণ দাও। গ্যাস তরলীকরণের জন্য প্রয়োজনীয় শর্তগুলি ব্যাখ্যা কর। এই সম্পর্কে বিজ্ঞানী ফ্যারাডের পরীক্ষাগুলি বর্ণনা কর ও বিজ্ঞানী পিক্‌টেট (Pictet) কিভাবে ইহার উন্নতি সাধন করেন তাহা লিখ।

7. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ:—জুল-টমসন ক্রিয়া; ব্যস্তিক তাপমাত্রা; অবস্থা-বোধক সমীকরণ; চরম শূন্য তাপমাত্রার প্রতি অগ্রগতি; পৌনঃপুনিক শীতলীকরণ।

8. কোন্ গ্যাসকে তরলীভূত করা সর্বাধিক দুঃসাধ্য? কোন্ বিজ্ঞানী কি প্রকারে ইহাকে সর্বপ্রথম তরলীভূত ও কঠিনীভূত করেন?

9. "অক্সিজেনের তুলনায় ক্লোরিন অপেক্ষাকৃত সহজে তরলীকরণযোগ্য"—এই বক্তব্যের সত্যতা যুক্তি সহকারে বিচার কর।

10. টীকা লিখ:—তরল অবস্থা, অবস্থার ক্রমাবর্তন, অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ।

11. পদার্থের ত্রিবিধ ভৌত অবস্থা সম্পর্কিত শ্রেণীবিভাগ কি সকল ক্ষেত্রেই যথেষ্ট?

ষষ্ঠ অধ্যায়

কঠিন ও স্ফটিকাকার গঠন
(Solid and Crystal Structure)

স্ফটিকাকার ও অনিয়তাকার অবস্থা (Crystalline and Amorphous State) : ফট্‌কিরির (alum) গাঢ় জলীয় দ্রবণ ঠাণ্ডা করিলে তাহা হইতে কঠিন খণ্ডের আকারে ফটকিরি পৃথগীকৃত হইয়া পড়ে এবং লক্ষ্য করিলে দেখা যায়, এই খণ্ডগুলি সমতলীয় পৃষ্ঠতলে সীমাবদ্ধ সুনির্দিষ্ট জ্যামিতিক আকারের অগণিত ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র খণ্ডের সমাবেশে গঠিত। এইরূপ এক একটি সুনির্দিষ্ট জ্যামিতিক আকারবিশিষ্ট খণ্ডকে বলা হয় পদার্থের **স্ফটিক** বা **কেলাস** (crystal)। স্ফটিক বিভিন্ন জ্যামিতিক আকারের হইতে পারে, যথা ঘন-বর্গাকার (cubic), চতুস্তলক (tetrahedral), অষ্টতলক (octahedral), ত্রিশিরা (prismatic), ইত্যাদি। কোন পদার্থকে বিগলিত অবস্থা হইতে সাবধানে ঠাণ্ডা করিয়া কঠিন অবস্থায় আনিলে, অথবা পদার্থের সম্পৃক্ত দ্রবণকে ঠাণ্ডা করিলে স্ফটিক পাওয়া যায়।

পক্ষান্তরে, কোন অ্যালুমিনিয়াম লবণের দ্রবণে অ্যামোনিয়া যুক্ত করিলে যে অ্যালুমিনিয়াম হাইড্রক্সাইড অধঃক্ষিপ্ত হয় তাহা কোন নির্দিষ্ট আকৃতিবিহীন, অনেকটা জেলির ন্যায় থকথকে ধরণের। অনুরূপভাবে, গলিত কাঁচ ঠাণ্ডা করিলে উহা কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সহসা কঠিনীভূত না হইয়া ধীরে ধীরে ক্রমশঃ ঘনীভূত হইয়া স্বচ্ছ কঠিন পিণ্ডের আকার ধারণ করে। এই ধরণের কঠিন পদার্থকে বলা হয় **অনিয়তাকার** (amorphous) পদার্থ। সূক্ষ্ম চূর্ণ আকারের বিভিন্ন অধঃক্ষেপ এবং কাঁচ, রঞ্জন, জেলি প্রভৃতি পদার্থ এই শ্রেণীভুক্ত। স্ফটিক গঠিত হইতে না পারে এমনভাবে কোন সান্দ্র (viscous) তরলকে দ্রুত অতিমাত্রায় শীতল করিলে অনিয়তাকার পদার্থ পাওয়া যায়।

প্রকৃতপক্ষে, কঠিন পদার্থের অনিয়তাকার ও স্ফটিকাকার অবস্থার মধ্যে মূলগত পার্থক্য তেমন কিছু নাই। সূক্ষ্ম চূর্ণ ধরণের অধঃক্ষেপকে সাধারণতঃ অনিয়তাকার মনে করা হয়, কারণ শক্তিশালী অণুবীক্ষণ যন্ত্রেও উহাদের মধ্যে কোন নির্দিষ্ট স্ফটিক-গঠন লক্ষিত হয় না ; কিন্তু কোন কোন ক্ষেত্রে রঞ্জন-রশ্মি (X-ray) পরীক্ষার দ্বারা উহাদের মধ্যেও অতি সূক্ষ্ম স্ফটিকের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়। উদাহরণস্বরূপ, সিমেন্ট অনিয়তাকার পদার্থ হইলেও দেখা গিয়াছে যে, ইহার মধ্যেও অতি সূক্ষ্ম অগণিত স্ফটিক পরস্পরের সহিত অঙ্গাঙ্গীভাবে মিলিয়া-মিশিয়া কঠিন পিণ্ডের আকার ধারণ করিয়া রহিয়াছে।

অতি-শীতলীকরণ প্রক্রিয়ায় প্রস্তুত অনিয়তাকার পদার্থে, যেমন কাঁচে, অনেক সময় একটি অদ্ভুত বৈশিষ্ট্য লক্ষিত হয়। দীর্ঘ দিনের পুরাতন কাঁচের কোন নমুনাকে যদি এমনভাবে উত্তপ্ত করা হয় যাহাতে উহার কেলাসন-বিরোধী প্রবণতা দূরীভূত হয়, তাহা হইলে অনেক সময় উহার মধ্যে ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র কেলাস দানা গঠিত হইতে দেখা যায় এবং ইহার ফলে কাঁচপাত্রাদি তৈয়ারীর কাজে এই নমুনা অনুপযুক্ত হইয়া পড়ে। কাঁচের এই অবস্থাকে বলা হয় বি-কাঁচীয়তা (devitrification)। বস্তুতঃ-পক্ষে, কাঁচের মধ্যে অতি মন্থর গতিতে স্ফটিকীভবন বা কেলাসন প্রক্রিয়া চলে ; ইহার প্রমাণ পাওয়া যায় বিশেষতঃ শীতপ্রধান দেশে শতাব্দীপ্রাচীন উপাসনাগৃহের শার্সির কাঁচে, যাহাতে স্ফটিক গঠন-জনিত বি-কাঁচীয়তার অস্তিত্ব সুস্পষ্ট ভাবে লক্ষিত হয়।

বহুবাকারিতা ও বহুরূপতা (Polymorphism and Allotropy) : কোন কোন মৌলিক বা যৌগিক পদার্থ একাধিক বিভিন্ন আকারের স্ফটিকরূপে থাকিতে পারে। একই পদার্থের এইরূপ বিভিন্ন আকারের স্ফটিক গঠনের ধর্মকে বলা হয় **বহুবাকারিতা** (polymorphism)। মৌলিক পদার্থের ক্ষেত্রে বিভিন্ন স্ফটিক গঠনের অনুরূপ ধর্মকে সাধারণতঃ **বহুরূপতা** (allotropy) বলে।

বহুবাকারিতা (polymorphism) : বহুবাকারিতার বিভিন্ন দৃষ্টান্ত অনেক সাধারণ পদার্থের মধ্যেও পরিলক্ষিত হয়। বহিঃস্থ চাপের বিভিন্নতা অনুসারে জলের বিভিন্ন আকারের (অন্যূনপক্ষে ছয় ধরণের) স্ফটিক গঠন করা যাইতে পারে, যথা বরফ—I, বরফ—II, ইত্যাদি। বহুবাকারিতার আরও অনেক দৃষ্টান্ত দেওয়া যাইতে পারে, যথা মারকিউরিক আয়োডাইডের লাল ও হলুদ দ্বিবিধ স্ফটিক, সিলিকন ডাইঅক্সাইডের কোয়ার্টজ (quartz), ফ্লিন্ট (flint), ওপাল (opal), অ্যাগেট ইত্যাদি বিভিন্ন কেলাসিত রূপ, অ্যামোনিয়াম নাইট্রেটের পাঁচ ধরণের বিভিন্ন স্ফটিক ইত্যাদি। মূলতঃ একই পদার্থের বিভিন্ন আকারের কেলাসিত রূপকে পদার্থটির **বহুবাকার** (polymorphs) বা বহু-আকার বলা হয়।

বহুরূপতা ও রূপান্তরী তাপমাত্রা
(Allotropy and Transition Temperature)

কোন মৌলের একাধিক বিভিন্ন আকারের স্ফটিক গঠনের ধর্মকে বলা হয় **বহুরূপতা** (allotropy) ; বহুরূপগুলির শুধু বাহ্যিক গঠন ও ভৌত ধর্মই নহে, রাসায়নিক ধর্মেরও কিছু পার্থক্য থাকে। বহুরূপগুলির আভ্যন্তরীণ শক্তির বিভিন্নতার জন্যই উহাদের ধর্মের বিভিন্নতা ঘটে ; আভ্যন্তরীণ শক্তির বিভিন্নতা দুইটি কারণে হইতে পারে—প্রথমতঃ, অণুর সংগঠক পরমাণুসমূহের সংখ্যা ও অবস্থান-বিন্যাসের বিভিন্নতা; দ্বিতীয়তঃ, স্ফটিক-কাঠামোর (crystal lattice) মধ্যে অণু ও পরমাণুসমূহের বিভিন্ন অবস্থান-বিন্যাস। কোন মৌলের বিভিন্ন বহুরূপগুলির

পারস্পরিক পরিবর্তন প্রক্রিয়ার বৈশিষ্ট্যের উপর নির্ভর করিয়া বহুরূপতাকে তিনটি শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে : (ক) পরিবর্তী বহুরূপতা (enantiotropy), (খ) একমুখী বহুরূপতা (monotropy) ও (গ) গতীয় বহুরূপতা (dynamic allotropy) ।

(ক) পরিবর্তী বহুরূপতা (enantiotropy) : যদি কোন সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রার নিম্নে একটি বহুরূপ ও উহার ঊর্দ্ধে অপর বহুরূপটি স্থায়ী হয় , এবং ঐ তাপমাত্রাতে যদি উভয়ের পারস্পরিক দ্বিমুখী পরিবর্তন ঘটে, তাহা হইলে এই ধরণের বহুরূপতাকে পরিবর্তী বহুরূপতা বলা হয় (দশা সূত্র (Phase Rule) আলোচনার জন্য ১৫ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) এবং ঐ তাপমাত্রাকে **রূপান্তরী তাপমাত্রা** বলে ।

এই ধরণের বহুরূপতার দৃষ্টান্ত হিসাবে রম্বিক (rhombic) ও মনোক্লিনিক (monoclinic) সালফারের উল্লেখ করা যাইতে পারে, যাহাদের রূপান্তরী তাপমাত্রা (transition temperature) হইল 96 6°C । এই তাপমাত্রার নিম্নে রম্বিক আকারের সালফার স্থায়ী হয় এবং উহা অপেক্ষা অধিক তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করিলে রম্বিক সালফার ধীরে ধীরে মনোক্লিনিক আকারের সালফারে পরিণত হয় : 96 6°C তাপমাত্রায় রম্বিক ও মনোক্লিনিক এই উভয় বহুরূপই একত্রে সহ-অবস্থান করিতে পারে। পরিবর্তী বহুরূপতার অপর একটি দৃষ্টান্ত হইল ধূসর ও সাদা টিন ; প্রথমটি ঘন-বর্গাকার ও দ্বিতীয়টি চতুষ্তলীয় স্ফটিকাকারে গঠিত হয় এবং উহাদের রূপান্তরী তাপমাত্রা হইল 20°C । এই তাপমাত্রার নিম্নে ধূসর টিন ও উহার ঊর্দ্ধে সাদা টিন অধিকতর স্থায়ী হয়। অত্যধিক শীতপ্রধান দেশে টিনের সাদা বহুরূপটি স্বভাবতঃই অস্থায়ী হইয়া পড়ে এবং সাদা টিন হইতে ধূসর টিনে রূপান্তর-ক্রিয়া কখন-কখন এত দ্রুত সংঘটিত হয় যে, এক রকম চির্-চির্ শব্দ করিয়া সমস্ত পদার্থটি ভাঙিয়া গুঁড়া হইয়া পড়ে। এই ঘটনাকে বলা হয় টিন-প্লেগ, বা টিনের চূর্ণীভবন (Tinplague or Crackling of Tin) । কথিত আছে যে, 1812 খ্রীষ্টাব্দে নেপোলিয়নের রাশিয়া হইতে পশ্চাদপসরণের সময়ে অত্যধিক ঠাণ্ডায় ফরাসী সৈন্যদের জামার বোতাম, মেডেল ও অন্যান্য জিনিসের সাদা টিন অতি দ্রুত ধূসর টিনে পরিবর্তিত হওয়ার ফলে ভাঙিয়া চূর্ণ হইয়া গিয়াছিল।

অতএব, পরিবর্তী বহুরূপতার মুখ্য বৈশিষ্ট্য হইল—

(i) সুনির্দিষ্ট রূপান্তরী তাপমাত্রার অস্তিত্ব, এবং

(ii) এক বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপে দ্বিমুখী পারস্পরিক পরিবর্তন।

(খ) একমুখী বহুরূপতা (Monotropy) : এই ধরণের বহুরূপতাতে কোন একটি বহুরূপ সকল তাপমাত্রায়ই অস্থায়ী, এবং উহা সব সময়েই অপর স্থায়ী বহুরূপটিতে একমুখীভাবে পরিবর্তিত হইয়া থাকে। সুতরাং এই ক্ষেত্রে কোন একটি নির্দিষ্ট বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপটিতে পরিবর্তন সম্ভব হইলেও কেবল তাপমাত্রার পরিবর্তন দ্বারা বিপরীতমুখী পরিবর্তনটি সম্ভব নহে।

'ওজোন-অক্সিজেন' সিস্টেমটী একমুখী বহুরূপতার দৃষ্টান্ত। স্বাভাবিক তাপমাত্রায় ওজোন অস্থায়ী ; ইহা স্বতঃস্ফূর্তভাবে ক্রমশ: বিয়োজিত হইয়া অক্সিজেনে পরিণত হয়,—বিয়োজনের হার তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। একমুখী বহুরূপতার অপর একটী দৃষ্টান্ত 'লাল ফসফরাস—হলুদ ফসফরাস' ; হলুদ ফসফরাসকে দীর্ঘকাল উত্তপ্ত করিলে উহা লাল ফসফরাসে পরিবর্তিত হয়, কিন্তু ইহার বিপরীতমুখী পরিবর্তন, অর্থাৎ লাল ফসফরাসের হলুদ ফসফরাসে রূপান্তর-ক্রিয়া কখন সম্ভব নহে যতক্ষণ না ফসফরাসকে প্রথমে বাষ্পীভূত করিয়া অতঃপর শৈত্য প্রয়োগে উহাকে ঘনীভূত করা হয়। এই ধরণের বহুরূপতাকে এইভাবে ব্যাখ্যা করা যায় যে, প্রকৃতপক্ষে এই ক্ষেত্রেও একটী সুনির্দিষ্ট রূপান্তরী তাপমাত্রার অস্তিত্ব বর্তমান, কিন্তু উহা পদার্থটির গলনাঙ্ক তাপমাত্রার অনেক উর্দ্ধে। বস্তুতঃপক্ষে, এমন অনেক সিস্টেম আছে যাহারা স্বাভাবিক চাপ ও তাপীয় অবস্থায় একমুখী বহুরূপতার দৃষ্টান্ত—কিন্তু চাপ-বৃদ্ধির ফলে উহাদের ক্ষেত্রেই আবার পরিবর্তী বহুরূপতা লক্ষিত হয়। এই তথ্য একক বহুরূপতার উপরোক্ত ব্যাখ্যাকে সমর্থন করে। সুতরাং একক বহুরূপতার মূল বৈশিষ্ট্য হইল দুইটা :

(i) নির্দিষ্ট কোন রূপান্তরী তাপমাত্রার অনস্তিত্ব, এবং

(ii) একটী বহুরূপ সর্বদাই অস্থায়ী হওয়ায় কেবল একমুখী রূপান্তর-ক্রিয়া।

(গ) গতীয় বহুরূপতা (Dynamic Allotropy) : এই ধরণের বহুরূপতার ক্ষেত্রে বহুরূপ দুইটি সকল তাপমাত্রাতেই একই সঙ্গে পাশাপাশি পারস্পরিক সাম্যাবস্থায় থাকিতে পারে ; এবং উহাদের পরিমাণগত পারস্পরিক অনুপাত তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল হয়।

এই শ্রেণীর বহুরূপতার সর্বাধিক উল্লেখযোগ্য দৃষ্টান্ত হইল λ-সালফার ও μ-সালফার বিগলিত সালফারের মধ্যে এই উভয় রূপই বর্তমান থাকে ; সালফারকে উত্তপ্ত করিলে উহা গলিয়া গিয়া প্রথমে একটি গাঢ় বাদামী (amber coloured) তরলে পরিণত হয়, যাহা সামান্য পরিমাণ μ-সালফার সহ প্রায় পুরাপুরি λ-সালফার। তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে μ-সালফারের পরিমাণ বৃদ্ধি পাইতে থাকে এবং ইহার ফলে তরলটির বর্ণের গাঢ়তা ও সান্দ্রতা (Viscosity) ক্রমশ: বৃদ্ধি পাইতে থাকে। অবশেষে স্ফুটনাঙ্ক তাপমাত্রায় পৌঁছিয়া তরলটি প্রায় সম্পূর্ণভাবে μ-সালফারে রূপান্তরিত হয়। সুতরাং গতীয় বহুরূপতার মূল বৈশিষ্ট্য হইল :

(i) ইহাতে কোন সুনির্দিষ্ট রূপান্তরী তাপমাত্রা থাকে না, এবং

(ii) সকল তাপমাত্রায়ই উভয় বহুরূপ পারস্পরিক সাম্যাবস্থায় একসঙ্গে থাকে।

রূপান্তরী তাপমাত্রা নির্ধারণের পদ্ধতি : যেহেতু কোন মৌলের বহুরূপ বা বহ্বাকার দুইটির ভৌত ধর্মসমূহ বিভিন্ন, অতএব আশা করা যাইতে পারে যে, রূপান্তরী তাপমাত্রায় পৌঁছিলে পদার্থটির ভৌত ধর্মের সহসা নূতনতর লক্ষণীয় পরিবর্তন ঘটিবে ; রূপান্তরী তাপমাত্রা নির্ধারণের জন্য সচরাচর ব্যবহৃত যাবতীয় পদ্ধতির মূল নীতি ইহাই, এবং এই উদ্দেশ্যে যে ভৌত ধর্মের প্রয়োগ সর্বাধিক তাহা হইল পদার্থটির ঘনত্ব (density), বা আপেক্ষিক আয়তন (specific volume)। এই পদ্ধতিকে বলা হয় **ডাইলেটোমেট্রিক পদ্ধতি** (Dilatometric Method)

কৈশিক নল-যুক্ত একটি মোটা কাঁচনলে পরীক্ষণীয় পদার্থটির সামান্য পরিমাণ লইয়া উহার মুখ গলাইয়া বন্ধ করিয়া দেওয়া হয়। কৈশিক নলের সংযোগ-স্থল পর্যন্ত মোটা নলটির অবশিষ্টাংশ পারদ, বা অপর কোন নিষ্ক্রিয় (indifferent) তরল দ্বারা পূর্ণ করা হয়, এবং সমগ্র যন্ত্রটিকে একটি স্থিরতাপ-আধারের (Thermostat) মধ্যে রাখিয়া উহার তাপমাত্রা ধীরে ধীরে ক্রমাগত বৃদ্ধি করা হয়। তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে কৈশিক নলের মধ্যে পরীক্ষণীয় তরলটির উপরিতল সুসমঞ্জসভাবে ধীরে ধীরে উপরে উঠিতে থাকে এবং অবশেষে রূপান্তরী তাপমাত্রায় পৌঁছাইলে এক বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপে পরিবর্তনের ফলে পদার্থটির আয়তনের সহসা পরিবর্তন ঘটে। রূপান্তর-ক্রিয়া সম্পূর্ণ হইবার পর আয়তন-বৃদ্ধির হার পুনরায় আবার সুসমঞ্জস হয়, অবশ্য পূর্বাপেক্ষা উহা সাধারণতঃ ভিন্ন হইয়া থাকে। ঠাণ্ডা করিলে উল্লিখিতরূপ পরিবর্তনের বিপরীত রূপান্তর ঘটে।

রূপান্তরী তাপমাত্রা নিরূপণের জন্য অপর যে সকল ভৌত ধর্ম ব্যবহার করা যাইতে পারে তাহা হইল পদার্থের দ্রাব্যতা (solubility), তড়িৎ-পরিবাহিতা (electrical conductivity), বাষ্প-চাপ (vapour pressure), ইত্যাদি। সাদা টিন ও ধূসর টিনের রূপান্তরী তাপমাত্রা এক চমকপ্রদ পদ্ধতিতে নির্ণয় করা হইয়াছে ; কোন টিন-লবণের জলীয় দ্রবণে নিমজ্জিত অবস্থায় সাদা ও ধূসর টিনের তড়িৎদ্বার-বিভব (electrode potential) যে তাপমাত্রায় পরস্পর সমান হয়, তাহাই উহাদের রূপান্তরী তাপমাত্রা।

রূপান্তরী তাপমাত্রা ও গলনাংক তাপমাত্রার তুলনা :

ব্যাপক অর্থে, কোন পদার্থের রূপান্তরী তাপমাত্রাকে উহার গলনাংক, বা স্ফুটনাংক তাপমাত্রার সমপর্যায়ভুক্ত মনে করা যাইতে পারে, কারণ, যে কোন পদার্থের গলন, বা বাষ্পীভবন বস্তুতঃপক্ষে এক প্রকার পরাবর্ত্য (reversible) রূপান্তর, বা দশা-পরিবর্তন মাত্র। সাধারণতঃ উভয়ের মধ্যে যে প্রভেদ গণ্য করা হয় তাহা নিতান্তই একটি প্রচলিত ধারণা মাত্র ; মূলগতভাবে উভয়ের মধ্যে কোন পার্থক্য নাই। এই বিষয়ে নিম্নলিখিত তথ্যসমূহ বিশেষভাবে লক্ষণীয়।

(i) গলনাংক তাপমাত্রা, বা রূপান্তরী তাপমাত্রায় পদার্থের উভয় রূপই সমান স্থায়ী, এবং উহাদের বাষ্প-চাপ পরস্পর সমান বলিয়া উহারা একত্রে সহ-অবস্থান করিতে পারে।

(ii) নির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় গলনাংক ও রূপান্তরী তাপমাত্রার মান সর্বদাই সুনির্দিষ্ট, এবং বাহ্যিক চাপ পরিবর্তনের ফলে উহাদের পরিবর্তন একই নিয়মে ঘটিয়া থাকে।

(iii) এক বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপে রূপান্তরকালে, অথবা কোন স্ফটিকের বিগলন-কালে তাপের উদ্ভব বা শোষণ ঘটে, এবং সাধারণতঃ আয়তনের কোন-না-কোন পরিবর্তন লক্ষিত হয়।

(iv) যে কোন বহুরূপকে রূপান্তরিত তাপমাত্রার উপরে বা নীচে অতি-উত্তপ্ত (superheated) বা অতি-শীতল (supercooled) করা সাধারণতঃ সহজেই সম্ভব হয়, কিন্তু গলনাংকের নীচে কোন

তরলকে অতি-শীতল করা অপেক্ষাকৃত কঠিন, গলনাংকের ঊর্ধ্বে কোন কঠিনকে অতি উত্তপ্ত করা আরও কঠিন (প্রায় অসম্ভব)।

(v) কোন পদার্থে কিছু অবিশুদ্ধি দ্রবীভূত থাকিলে উহার গলনাংক হ্রাস পায় এবং উহার রূপান্তরী তাপমাত্রাও অবশ্যই পরিবর্তিত হয়, এই উভয় পরিবর্তনই একই নিয়মানুসারে ঘটে (অর্থাৎ, যে দশাটি উচ্চতর তাপমাত্রায় স্থায়ী, দ্রাব্য পদার্থটি যদি তাহাতে দ্রবীভূত হয় তাহা হইলে রূপান্তরী তাপমাত্রা হ্রাস পায়,—অন্যথায় ইহার বিপরীত ঘটনা ঘটে)।

কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপ
(Specific Heats of Solids)

ড্যুলোঁ ও পেতী সূত্র (Dulong and Petit's Law): 1819 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ড্যুলোঁ ও পেতী যৌথভাবে একটি অতি সহজ সূত্র আবিষ্কার করেন: **যে-কোন কঠিন মৌলের পারমাণবিক ওজন ও আপেক্ষিক তাপের গুণফল সর্বক্ষেত্রেই মোটামুটিভাবে প্রায় 6.4 হইয়া থাকে,** অর্থাৎ

পারমাণবিক ওজন × আপেক্ষিক তাপ = 6.4 (প্রায়) . . (6 1)

পারমাণবিক ওজন ও আপেক্ষিক তাপের গুণফলকে বলা হয় **পারমাণবিক তাপ** (atomic heat); সুতরাং ড্যুলোঁ ও পেতী সূত্রটিকে অনেক সময় এইভাবেও প্রকাশ করা হয়: **সকল কঠিন মৌলের পারমাণবিক তাপের মান ধ্রুবক এবং উহা 6·4-এর প্রায় সমান।** এই সূত্রটি হইতে বুঝা যায়, সকল কঠিন মৌলের পরমাণুর তাপীয় ক্ষমতা (thermal capacity) সমান। কয়েকটি কঠিন

কয়েকটি মৌলের পারমাণবিক তাপ

মৌল	পারমাণবিক ওজন	আপেক্ষিক তাপ	পারমাণবিক তাপ
লিথিয়াম	6·94	0·9408	6·53
সোডিয়াম	22·997	0·283	6·5
অ্যালুমিনিয়াম	27·1	0·2142	5·81
পটাসিয়াম	39 1	0 166	6 5
কপার	63·57	0·0928	5·88
আয়োডিন	126 9	0·0541	6·9
গোল্ড	197·9	0·0304	6 25
লেড	207·2	0 0305	6·52
ইউরেনিয়াম	238·5	0 0277	6·61
সিলভার	267·88	0·0559	6·0

মৌলের ক্ষেত্রে পারমাণবিক তাপের মোটামুটি ধ্রুবক প্রকৃতি নিম্নের তালিকায় দেখানো হইয়াছে। বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, তালিকায় প্রদর্শিত মৌলগুলির

পারমাণবিক ওজন 7 হইতে 238 পর্যন্ত বিস্তৃত হইলেও উহাদের পারমাণবিক তাপের মান পরস্পর প্রায় সমান।

তত্ত্বীয় আলোচনা: আবিষ্কারকদ্বয় কর্তৃক এই সূত্রটি যদিও সাধারণ পরীক্ষামূলকভাবে স্থিরীকৃত হইয়াছিল, কিন্তু পরবর্তীকালে বিজ্ঞানী বোল্টজ্‌মান (Boltzmann) ইহাকে কতকটা তাত্ত্বিক ভিত্তির উপরে প্রতিষ্ঠিত করেন। কঠিন মৌলের সংগঠক পরমাণুগুলি উহাদের গড় অবস্থানের উভয় পার্শ্বে সম-ভাবে স্পন্দিত হয়, এই অনুমানের ভিত্তিতে বোল্টজ্‌মান গতীয় তত্ত্বের সাহায্যে এই সূত্রটিকে প্রতিপন্ন করিতে সক্ষম হন।

যেহেতু, প্রত্যেক কম্পনকে তিনটি সংঘটকে ভাগ করা যায় এবং যেহেতু প্রত্যেক সংঘটকের শক্তি দুইপ্রকার, যথা—গতিশক্তি ও স্থানান্তর শক্তি (Kinetic energy and potential energy), সেহেতু মৌলের প্রত্যেকটি স্ফটিক পরমাণুর শক্তির সাকুল্যে ছয়টি স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা (Degree of Freedom) আছে। প্রত্যেক স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার শক্তি $\frac{1}{2}$ RT (পৃ: ১৭), সুতরাং সমগ্র স্ফটিকের শক্তি হইবে 3RT $(=6\times\frac{1}{2}$ RT) এবং পারমাণবিক তাপ হইবে 3R=6 Cal.

ডুলোঁ ও পেতী সূত্রের ব্যতিক্রম: অপেক্ষাকৃত কম পারমাণবিক ওজন ও যথেষ্ট উচ্চ গলনাংকবিশিষ্ট কিছু কিছু মৌল, যথা কার্বন, বোরন, বেরীলিয়াম ও সিলিকনের ক্ষেত্রে ডুলোঁ ও পেতী সূত্রটি প্রযোজ্য হয় না; সাধারণ তাপমাত্রায় উহাদের পারমাণবিক তাপের মান ডুলোঁ ও পেতী সূত্রানুযায়ী মান অপেক্ষা অনেক কম,—যথাক্রমে 1·37, 2·64, 3·4 ও 4·75। অবশ্য এই মৌলগুলির পারমাণবিক তাপের মান তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে-সঙ্গে অতি দ্রুত বৃদ্ধি পায় এবং যথেষ্ট উচ্চ তাপ-মাত্রায় উহার মান প্রায় 6-এর কাছাকাছি পৌঁছায়; অন্যান্য মৌলের ক্ষেত্রে এইরূপ ঘটে না। সুতরাং বলা যাইতে পারে যে, এই মৌলগুলি ডুলোঁ ও পেতী সূত্রের প্রকৃত ব্যতিক্রম নহে এবং ইহাদের ক্ষেত্রে সূত্রটি উচ্চতর তাপমাত্রায় প্রযুক্ত হয় এইমাত্র।

নিম্ন তাপমাত্রায় মৌলের আপেক্ষিক তাপের তাপমাত্রার সহিত পরিবর্তন সত্যই বিস্ময়কর। তাপমাত্রা অবনমনের সহিত সকল মৌলেরই আপেক্ষিক তাপ হ্রাস পায় এবং চরম শূন্য তাপমাত্রার নিকটে আপেক্ষিক তাপও শূন্য হইবার প্রবণতা দেখা যায়। আইনস্টাইন প্লাঙ্কের কোয়াণ্টাম তত্ত্বের ভিত্তিতে এই তথ্যের অতি সন্তোষজনক ব্যাখ্যা দিয়াছিলেন। নার্ন্‌স্ট, লিণ্ডেমান, ডিবাই প্রমুখ পরবর্তী বৈজ্ঞানিকগণ এই তত্ত্বকে এতদূর নিখুঁত পর্যায়ে উন্নীত করিয়াছিলেন যে, 1912 খ্রীষ্টাব্দে জীনস্‌ মন্তব্য করেন: "নিম্ন তাপমাত্রায় আপেক্ষিক তাপের ব্যাখ্যায়

কোয়ান্টাম তত্ত্বের প্রয়োগ স্বাভাবিকতার এবং পরীক্ষামূলক সত্যতার বিচারে চূড়ান্ত পর্যায়ে পৌঁছিয়া গিয়াছে বলিয়া মনে হয়।"

আণবিক তাপঃ কপ্‌ সূত্র (Moleculer Heat ; Kopp's Rule) : আপেক্ষিক তাপ সম্বন্ধীয় উল্লিখিত তথ্যটিকে নয়মান (Neumann), জুল (Joule), কপ্‌ (Kopp) প্রমুখ বিজ্ঞানীরা ব্যাপক অর্থে বিভিন্ন যৌগের ক্ষেত্রেও প্রয়োগ করিয়া প্রমাণিত করেন যে, যে-কোন কঠিন যৌগের আণবিক তাপ (আণবিক ওজন × আপেক্ষিক তাপ) উহার সংগঠক পরমাণুসমূহের পারমাণবিক তাপের সমষ্টির মোটামুটি সমান। এই সূত্রটিকে সাধারণতঃ কপ সূত্র (Kopp's Rule), বা নয়মান সূত্র (Neumann's Rule) বলা হয়। উল্লিখিত সূত্রটি মোটামুটি-ভাবে প্রযোজ্য মাত্র, এবং অনেক অধাতব মৌলের ও অস্বাভাবিক নিম্ন পারমাণবিক তাপসম্পন্ন মৌলের (যথা C , Si , ইত্যাদি) ক্ষেত্রে পারমাণবিক তাপ 6·4 অপেক্ষা অনেক কম হয়।

স্ফটিক-আকার ও রাসায়নিক গঠন
(Crystal Structure and Chemical Constitution)

মিটশারলিসের সমাকৃতি-সূত্র (Mitscherlich's Law of Isomorphism) : যে সকল পদার্থ একই আকারের স্ফটিক গঠন করে তাহাদের সমাকৃতি (isomorphous) পদার্থ বলা হয়। মিটশারলিসের সমাকৃতি-সূত্র (1819) অল্প কথায় এইভাবে প্রকাশ করা যায়ঃ দুইটি সমাকৃতি যৌগের রাসায়নিক গঠন (Chemical formula) অনুরূপ। অনুরূপ গঠনের যৌগসমূহের মধ্যে সমাকারিতার দৃষ্টান্ত হিসাবে বিজ্ঞানী মিটশারলিস ক্ষার-ধাতুসমূহের ফসফেট ও আর্সেনেট যৌগ সম্বন্ধে বিশেষভাবে পরীক্ষা-নিরীক্ষা করিয়াছিলেন। অবশ্য সমাকৃতি যৌগের আরও বহু দৃষ্টান্ত যথেষ্ট সুপরিচিত ; যেমন—সাধারণ অ্যালাম (common alum), ফেরিক অ্যালাম (ferric alum) ও ক্রোম অ্যালাম (chrome alum) যৌগ তিনটির রাসায়নিক গঠন একই রূপ, অর্থাৎ K_2SO_4, $M_2(SO_4)_3$, $24H_2O$, এবং উহারা ঘন-বর্গীয় সিস্টেমের (cubic system) অন্তর্ভুক্ত অষ্টতলীয় (octahedral) সমাকৃতি স্ফটিকাকারে গঠিত হয়। জিঙ্ক, আয়রন ইত্যাদি ধাতুর সালফেট যৌগসমূহ ($FeSO_4$, $7H_2O$ ইত্যাদি) একই আকারের স্ফটিক গঠন করে।

সমাকৃতি সূত্রের ঐতিহাসিক গুরুত্বঃ মৌলের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে সমাকৃতি সূত্রের প্রয়োগ বিশেষ সহায়ক হইয়াছিল। এই পুস্তকের ষষ্ঠ খণ্ডে পঞ্চবিংশতিতম অধ্যায়ে এই বিষয়ে বিশদ আলোচনা করা হইয়াছে।

রসায়নের অগ্রগতির প্রাথমিক স্তরে সমাকৃতি সূত্রের অবদান যদিও যথেষ্ট, তথাপি পরবর্তী গবেষণায় দেখা গিয়াছে যে, ইহা বহুক্ষেত্রেই সঠিকভাবে খাটে না, ইহার নানা ব্যতিক্রম আছে। বস্তুতঃ আধুনিক রসায়নে সমাকৃতি সূত্রের বিশেষ কোন গুরুত্ব বা প্রয়োজন নাই, যদিও ইহার ঐতিহাসিক গুরুত্ব অনস্বীকার্য্য।

এক্স-রশ্মির সাহায্যে স্ফটিক গঠন নির্ধারণ
(X-ray Analysis of Crystal Structure)

অতি প্রাচীনকাল হইতেই দার্শনিক, পণ্ডিত ও বিজ্ঞানীগণ বিভিন্ন ধরণের স্ফটিকের গঠন-বৈশিষ্ট্যের প্রতি বিশেষভাবে আকৃষ্ট হইয়াছিলেন এবং উহাদের আভ্যন্তরীণ গঠন সম্বন্ধে নানাবিধ জল্পনা-কল্পনা করিয়াছিলেন। তৎকালীন পণ্ডিত ও মনীষিরা বিচক্ষণতার সহিত ঠিকই অনুমান করিয়াছিলেন যে, পদার্থের আভ্যন্তরীণ গঠন-বিন্যাসে কোন-না-কোন প্রকার ত্রিমাত্রিক পৌনঃপুনিক নকশার সমতাই স্ফটিক-গঠনের মূল কারণ। পরবর্তীকালে ফন্ লাউয়ে (Von Laue, 1912), ডব্লু. এইচ. ব্রাগ (W. H. Bragg) ও ডব্লু. এল ব্রাগ (W. L. Bragg, 1913), পি ডিবাই (P. Debye, 1916) প্রভৃতি বিজ্ঞানীরা এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে এই সমস্যার সুষ্ঠু সমাধান করিতে সফল হন।

স্ফটিকের বহিরাকৃতির জ্যামিতিক বৈশিষ্ট্য, যথা উহার আকার, দুই-তল-মধ্যস্থ কোণ (Interfacial angle), ইত্যাদি লক্ষ্য করিয়া যাবতীয় স্ফটিককে **সাতটি বিভিন্ন শ্রেণীতে** বিভক্ত করা যাইতে পারে ; নিম্নলিখিত তালিকায় উহাদের পরিচয় প্রদত্ত হইল। যে-কোন স্ফটিকের আকৃতিগত বৈশিষ্ট্য তিনটি সরলরেখার সাহায্যে প্রকাশ করা যায়, যাহারা পরস্পর লম্ব হইতে পারে, আবার না-ও হইতে পারে ; স্ফটিকের তলগুলি ও দুই-তল-মধ্যস্থ কোণগুলিকে এইরূপ একটি **আপেক্ষিক কাঠামো** (Frame of reference)-র সাহায্যে সহজেই প্রকাশ করা যাইতে পারে ; অক্ষ তিনটির একক দৈর্ঘ্যকে যথাক্রমে a, b ও c, এবং উহাদের মধ্যবর্তী কোণ তিনটিকে যথাক্রমে α, β ও γ বলা হয়।

কোন স্ফটিকের কেবলমাত্র বাহ্যিক আকৃতি দেখিয়াই উহা কোন্ শ্রেণীভুক্ত তাহা সঠিক নির্ণয় করা অত্যন্ত কঠিন। দৃষ্টান্তস্বরূপ, সোডিয়াম ক্লোরাইড ঘন-বর্গীয় শ্রেণীভুক্ত বলিয়া ইহা সাধারণতঃ ঘন-বর্গীয় স্ফটিক গঠন করে, কিন্তু ইউরিয়ার উপস্থিতিতে জলীয় দ্রবণ হইতে কেলাসিত করিলে উহার অষ্টতলীয় স্ফটিক পাওয়া যায়। অবশ্য এই উভয় আকারই ঘন-বর্গীয় শ্রেণীভুক্ত ; 111-তলগুলির (Fig 27 দ্রষ্টব্য) অতি বৃদ্ধির ফলে ঘন-বর্গীয় শ্রেণীর স্ফটিক অষ্টতলক আকারে পরিণত হয় (24*b* নং চিত্র)। স্ফটিকের বাহ্যিক আকার উহার স্ফটিক-গঠন-প্রকৃতির (crystal habit) উপরে নির্ভরশীল। যেমন, যদি কোন স্ফটিক কোন একটি

শ্রেণী	অক্ষ	কোণ	উদাহরণ
1. ঘন-বর্গীয় (Cubic)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	বক সল্ট, হীরক, ফ্লুয়োস্পার, অ্যালামসমূহ ও গার্নেট।
2. চতুস্তলীয় (tetrahedral)	$a=b\ ;\ c$	,,	সাদা টিন, জারকন্ ও পটাশিয়াম ফেরোসায়ানাইড।
3. অর্থোরম্বিক (orthorhombic)	$a\ ;\ b\ ;\ c$	,,	রম্বিক সালফার, পটাশিয়াম নাইট্রেট ও আয়োডিন।
4. মনোক্লিনিক (monoclinic)	,,	$\alpha=\gamma=90°$; $\beta\neq90°$	মনোক্লিনিক সালফার, বোরাক্স সোডিয়াম কার্বনেট।
5. রম্বোহেড্রাল (rhombohedral)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq90°$	ক্যালসাইট, সোডিয়াম নাইট্রেট ও কোয়ার্টজ।
6 ষড়তলীয় (Hexagonal)	$a=b\ ,\ c$	$\alpha=\beta=90°$; $\gamma=120°$	বেরিল ও গ্রাফাইট।
7. ট্রাইক্লিনিক (triclinic)	$a\ ;\ b\ ,\ c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$	কপার সালফেট ও পটাশিয়াম ডাইক্রোমেট।

বিশেষ অক্ষ বরাবর অধিক বৃদ্ধি পায়, তাহা হইলে স্ফটিকটি যে শ্রেণীভুক্তই হউক না কেন উহা সূঁচের মত দীর্ঘাকার হইবে। সুতরাং, কোন্ নির্দিষ্ট স্ফটিক কোন্ শ্রেণীভুক্ত তাহা নির্ধারণ করিতে হইলে র তলসমূহের অবস্থান-বৈশিষ্ট্য এবং আন্তঃ-তলীয় কোণের পরিমাপ করা প্রয়োজন ; স্ফটিকের বাহ্যিক জ্যামিতিক আকৃতি দেখিয়া উহার শ্রেণী-বৈশিষ্ট্য নির্ণয়ের চেষ্টা সাধারণতঃ বিশেষ ফলপ্রসূ হয় না।

সংগঠন-কাঠামো ও একক-মূলখণ্ড (Space Lattice and Unit Cell) : স্ফটিকের আভ্যন্তরীণ গঠন-প্রকৃতি বুঝিবার সুবিধার্থে উহাকে কতকগুলি সুনির্দিষ্ট

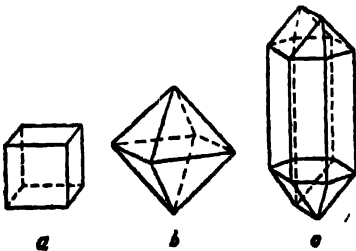



Fig. 24a—ঘনতল, অষ্টতল ও প্রিসম্
a, Nacl ; *b* ফটকিরি ; *c* KNO_3

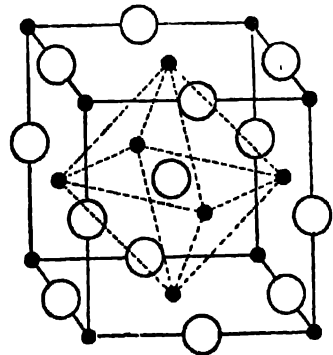



Fig. 24b—একই স্ফটিকের অষ্টতলীয় বা ঘনতলীয় আকার ধারণ।

বিন্দুর সুবিন্যস্ত সমাবেশরূপে কল্পনা করা হয় ; ঐ বিন্দুগুলিতে স্ফটিক-গঠনকারী পদার্থের এক-একটি মূল-একক অবস্থান করে। বিন্দুগুলির এইরূপ সুসম্বদ্ধ বিন্যাসকে স্ফটিকটির ত্রিমাত্রিক সংগঠন-কাঠামো (three dimentional space lattice) (25 নং চিত্র) বলা হয় এবং বিভিন্ন পরমাণু, বা পরমাণু-জোট এইরূপ সংগঠন-কাঠামোর বিভিন্ন বিন্দুতে বিন্যস্ত হইয়া স্ফটিকটির বাস্তব রূপ পরিগ্রহ করে। কোন নির্দিষ্ট বিন্দুর ভিতর দিয়া যে তিনটি আপেক্ষক অক্ষের অস্তিত্ব কল্পনা করা হয়, উহারা ঐ বিন্দুটির সবচেয়ে কাছাকাছি বিন্দুগুলিকে যুক্ত করে এবং অক্ষগুলির সমান্তরাল বিভিন্ন রেখা বিন্দুগুলির মধ্যে পরস্পর সংযোগ-সাধন করে। এইভাবে সমগ্র সংগঠন-কাঠোমোটি বহুসংখ্যক ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র অংশে বিভক্ত হয় ; এইরূপ এক-একটি অংশকে বলা হয় একক-মুলখণ্ড (Unit cell)। ঘনবর্গীয় শ্রেণীভুক্ত স্ফটিকের ক্ষেত্রে একক-মূলখণ্ড ঘন-বর্গীয় আকৃতিবিশিষ্ট। একক-মূলখণ্ডের মধ্যে স্ফটিক গঠনকারী পদার্থের অণু বা পরমাণুসমূহ এমনভাবে বিন্যস্ত থাকে যে, সমগ্র স্ফটিকটিকেই একক-মূলখণ্ডের পরিবর্ধিত রূপ বলিয়া মনে করা যাইতে পারে।

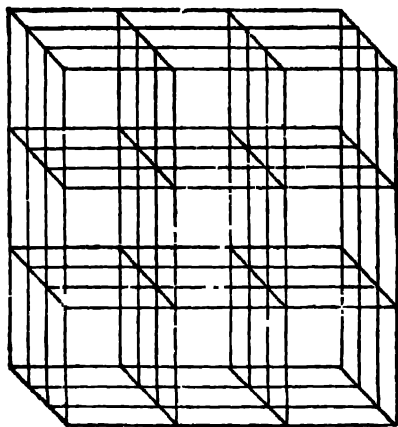



Fig. 25—সংগঠন কাঠামো।

ঘন-বর্গীয় শ্রেণী (The Cubic System): যাবতীয় শ্রেণীর মধ্যে ঘন-বর্গীয় শ্রেণীর স্ফটিকের সংগঠন-কাঠামোই সর্বাধিক সরল ; এই ক্ষেত্রে অক্ষ তিনটি পরস্পর সমকোণী ও সমদৈর্ঘ্য-বিশিষ্ট হইয়া থাকে (26নং চিত্র)। এইরূপ ত্রিমাত্রিক কাঠামোর কৌণিক বিন্দুগুলিতে অণু বা পরমাণুসমূহ বিভিন্ন বিন্যাসে

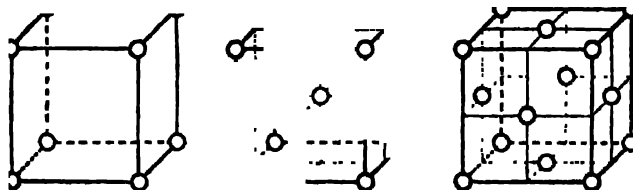



Fig. 26—তিন প্রকারের ঘনবর্গীয় মূলখণ্ডের একক।

সজ্জিত হইতে পারে ; এবং, এই ভাবে বিভিন্ন ধরণের ঘন-বর্গীয় সংগঠন-কাঠামো

রচিত হইতে পারে। জ্যামিতিক বিচারে দেখানো যাইতে পারে যে, সর্বাধিক মাত্র তিন রকমঘন-বর্গীয় সংগঠন-কাঠামোর উৎপত্তি সম্ভবপর (26নং চিত্র); যেমন—

(ক) সরল ঘন-বর্গীয় কাঠামো (Simple cubic lattice): ইহাতে পরমাণুসমূহ একক-মূলখণ্ডের আটটি কৌণিক বিন্দুতে অবস্থান করে।

(খ) কেন্দ্রবর্তী ঘন-বর্গীয় কাঠামো (Body-centred cubic lattice): ইহাতে প্রতিটি একক-মূলখণ্ডের আটটি কৌণিক বিন্দু ছাড়া উহার কেন্দ্রেও পরমাণু অবস্থান করে (ইহাকে সাধারণতঃ সিজিয়াম ক্লোরাইড গঠন বলা হয়)।

(গ) তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় কাঠামো (Face-centred cubic lattice): ইহাতে সরল ঘন-বর্গীয় কাঠামোর আটটি কৌণিক বিন্দু ব্যতীত ছয়টি পৃষ্ঠতলের প্রত্যেকটির কেন্দ্রেও পরমাণু অবস্থান করে (সোডিয়াম ক্লোরাইড গঠন)।

এতদ্ব্যতীত একাধিক সরল কাঠামো পরস্পরের মধ্যে অনুপ্রবিষ্ট হইয়া নানা রকম জটিল কাঠামো গঠিত হইতে পারে এবং উহাদের অনেক ক্ষেত্রেই কোন-কোন কৌণিক বিন্দু পর্যায়ক্রমিকভাবে খালি থাকিয়া যায়; যেমন—হীরকের জটিল ঘন-বর্গীয় কাঠামো দুইটি তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় কাঠামোর পারস্পরিক সমাবেশে গঠিত হইয়াছে, এইরূপ মনে করা যাইতে পারে।

যে-কোন স্ফটিকের কোন নির্দিষ্ট পৃষ্ঠতল অক্ষ তিনটি দ্বারা যে তিন বিন্দুতে ছেদিত হয়, মূলবিন্দু (origin) হইতে তাহাদের দূরত্বের অন্যোন্যক-(reciprocal) মান দ্বারা ঐ পৃষ্ঠতলটিকে সূচিত করা হয়। এই মানসমূহ সর্বদাই মূলদ সংখ্যা

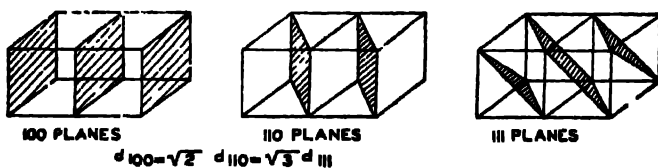



Fig. 27—ঘনবর্গীয় স্ফটিকের বিভিন্ন পৃষ্ঠতল।

(ছোট ধনাত্মক পূর্ণসংখ্যা) হইয়া থাকে। উদাহরণস্বরূপ, 111 (যাহাকে বলা হয় এক-এক-এক) বলিলে সেই তলটিকে বুঝায় যাহা অক্ষ তিনটিকে একক দূরত্বে ছেদ করে (27 নং চিত্র)। অনুরূপভাবে, 110 বলিলে সেই তলটিকে বুঝায় যাহা x ও y অক্ষকে একক দূরত্বে ছেদ করে ও z অক্ষের সমান্তরাল থাকে। যে তলটি x-অক্ষকে একক দূরত্বে ছেদ করে ও অপর দুইটি অক্ষের সহিত সমান্তরাল থাকে তাহাকে 100 দ্বারা প্রকাশ করা হয় (27 নং চিত্র)।

স্ফটিকের মাধ্যমে এক্স-রশ্মির বিচ্ছুরণ (Diffraction of X-rays by Crystals): কোন স্ফটিকের মধ্য দিয়া এক্স-রশ্মিগুচ্ছ প্রবাহিত করিলে সেই

রশ্মিপথে অবস্থিত প্রতিটি পরমাণু এক-একটি বিচ্ছুরণ-কেন্দ্রের (scattering centre) ন্যায় আচরণ করে এবং গৌণ রশ্মি (secondary rays) বিকিরণ করে। বিচ্ছুরিত রশ্মিসমূহের কতকাংশ বিশেষ বিশেষ কোণে পরস্পর মিলিত হইয়া পারস্পরিক শক্তি বৃদ্ধি করে এবং অপরাংশ পরস্পর প্রতিহত হইয়া বিলুপ্ত হয়। এই ঘটনাকে বলা হয় বিচ্ছুরণ। বিচ্ছুরণের প্রকৃতি পর্যবেক্ষণ করিয়া স্ফটিকের আভ্যন্তরীণ গঠনের চিত্ররূপ পাওয়া সম্ভব হয়।

এই বিষয়টি ব্রাগ পদ্ধতির (Bragg method) সাহায্যে স্পষ্টভাবে বুঝা যাইতে পারে, যাহা 28 নং চিত্রে রৈখিকভাবে প্রদর্শিত হইয়াছে। আপতিত এক্স-রশ্মির তরঙ্গ-অগ্রভাগ, AB, স্ফটিকের পর্যায়ক্রমিক স্তরগুলিতে প্রতিফলিত হয়। ধরা যাক, প্রতিফলিত তলের আপেক্ষিকে আপতন-কোণ ও প্রতিফলন কোণের মান হইল θ। প্রথম ও দ্বিতীয় স্তর হইতে প্রতিফলিত রশ্মিদ্বয়, অর্থাৎ যথাক্রমে OA' ও O'B', পরস্পরের শক্তি-বৃদ্ধি করিবে যদি উভয়েই একই দশায় থাকে, অর্থাৎ উহাদের পথ-দৈর্ঘ্যের ব্যবধান যদি তরঙ্গ-দৈর্ঘ্যের কোন পূর্ণ গুণিতক হয়। এইক্ষেত্রে, পথ-দৈর্ঘ্যের ব্যবধান হইল $BO'B'-AOA'=O'P+O'Q$ (যেহেতু, OP ও OQ যথাক্রমে O'B ও O'B'-এর উপর লম্ব) $=OO'\sin POO'+OO'\sin QOO'=d\sin\theta+d\sin\theta=2d\sin\theta$ (d হইল পর্যায়ক্রমিক স্তরগুলির মধ্যবর্তী ব্যবধান)। সুতরাং বিচ্ছুরিত রশ্মিসমূহের সম-দশায় থাকিবার শর্ত হইল :

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6.2)$$

ইহাই বিখ্যাত ব্রাগ সমীকরণ (Bragg Equation)। এই সমীকরণটিতে n হইল যে-কোন পূর্ণ সংখ্যা, যাহার প্রকৃত মানকে প্রতিফলনের ক্রম (order of reflection) বলা হয়।

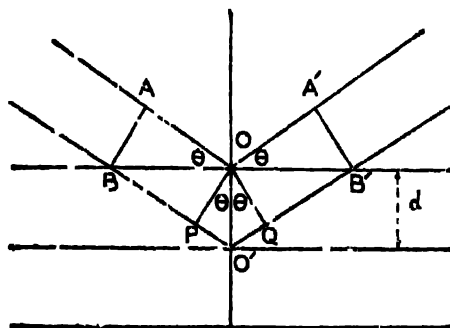



Fig 28 : ব্রাগ-সমীকরণের প্রতিপাদন

ব্রাগ পদ্ধতিতে রক-সল্টের স্ফটিক-গঠন নির্ণয় (1913) (Crystal Structure of Rock Salt (NaCl) by the Bragg Method (1913) :—

বিজ্ঞানীদ্বয় ডব্লু. এইচ. ব্রাগ (W. H. Bragg) এবং তাঁহার ছেলে ডব্লু. এল্, ব্রাগ (W. L. Bragg) কর্তৃক রক-সল্টের স্ফটিক গঠন নির্ণয়ের পদ্ধতিটি ঐতিহাসিক

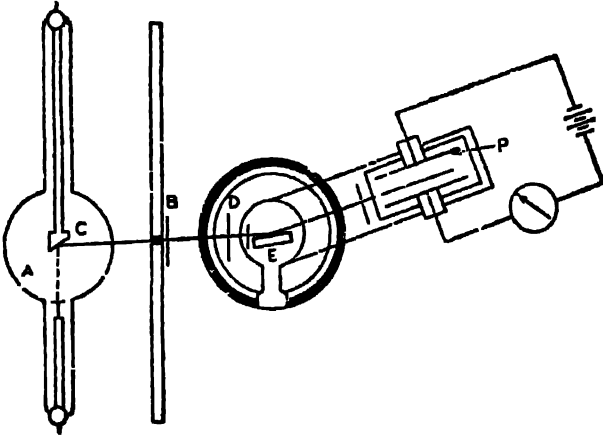



Fig. 29—এক্স্-রশ্মি বিচ্ছুরণের ব্রাগ যন্ত্র

গুরুত্ব লাভ করিয়াছে এই কারণে যে, তৎকালীন নবাবিষ্কৃত এক্স-রশ্মির প্রয়োগের ইহাই ছিল প্রথম উল্লেখযোগ্য সাফল্য। 29 নং চিত্রে ব্রাগের ব্যবহৃত যন্ত্রের নক্সা প্রদর্শিত হইল। এই যন্ত্রে একটি ঘূর্ণায়মান পাটাতনের কেন্দ্রস্থলে একটি একক-স্ফটিক (single crystal) স্থাপন করা হয়। রোডিয়াম ধাতু-নির্মিত লক্ষ্যবস্তু হইতে উৎপন্ন এক-বর্ণী (monochromatic) এক্স-রশ্মিগুচ্ছ ঐ স্ফটিকটির উপরে আপতিত করা হয় এবং প্রতিফলিত রশ্মিগুচ্ছকে ইলেক্ট্রোমিটারের সহিত সংযুক্ত একটি আয়ন প্রকোষ্ঠে (ionisation chamber) প্রবেশ করানো হয়। ইলেকট্রো-মিটারের বিক্ষেপ (deflection) লক্ষ্য করিয়া প্রতিফলিত রশ্মিগুচ্ছের প্রাবল্য (intensity) নির্ধারণ করা যায়।

বিজ্ঞানী ব্রাগ যান্ত্রিক ব্যবস্থায় স্ফটিকটিকে ঘুরাইয়া এক্স-রশ্মির বিভিন্ন আপতন কোণের ক্ষেত্রে ইলেক্ট্রোমিটারের বিক্ষেপের বিভিন্নতা পরিমাপ করেন। এইরূপ

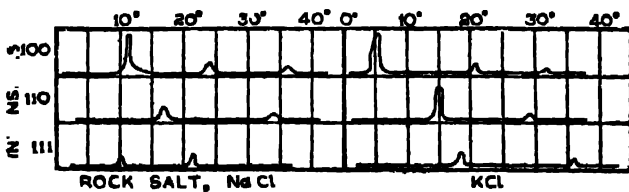



Fig. 30—NaCl ও KCl এর ক্ষেত্রে ব্রাগ-প্রাবল্যের কৌণিক বিভিন্নতা

পরীক্ষার ফলাফল 30 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে; এখানে ইলেকট্রোমিটারের

বিক্ষেপ হইতে গণনা-কৃত প্রতিফলিত রশ্মিগুচ্ছের প্রাবল্যের সহিত আপতিত ও প্রতিফলিত রশ্মিদ্বয়ের মধ্যবর্তী কোণ, অর্থাৎ আপতন কোণের দ্বিগুণ মানের সহিত বিন্দুপাত করা হইয়াছে। স্পষ্টতঃই বুঝা যাইতেছে যে, স্ফটিকটিকে ঘুরাইবার সময় আপতন-কোণের কোন কোন নির্দিষ্ট মানের ক্ষেত্রে তীব্র বিচ্ছুরণ ঘটে, এবং স্ফটিকটির এইরূপ অবস্থানের ক্ষেত্রে ব্রাগ সমীকরণটি সঠিকভাবে প্রয়োগ করা যাইতে পারে।

আমরা জানি, NaCl স্ফটিক ঘনবর্গীয় শ্রেণীভুক্ত। এইরূপ স্ফটিকের 100 তলসমূহের আন্তঃতলীয় ব্যবধানকে যদি একক ধরা হয়, তাহা হইলে 111 ও 110 তলসমূহের আন্তঃতলীয় ব্যবধানের মান সরল, কেন্দ্রবর্তী ও তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় কাঠামোর ক্ষেত্রে বিভিন্ন হইবে। উহাদের মান নিম্নের তালিকায় দেওয়া হইল। ব্রাগের পরীক্ষালব্ধ গ্রাফ হইতে দেখা যায় যে, বিভিন্ন তলের ক্ষেত্রে বিভিন্ন আপতন কোণে প্রাবল্যের মান সর্বাধিক হয়; এই ফলাফলের ভিত্তিতে ব্রাগ সমীকরণের সাহায্যে বিভিন্ন তলের মধ্যে আন্তঃতলীয় ব্যবধান গণনা করা যায়।

কাঠামোর প্রকৃতি	d_{110}/d_{100}	d_{111}/d_{100}
সরল ঘন-বর্গীয়	0·707	0·577
কেন্দ্রবর্তী ঘন-বর্গীয়	1·414	0·577
তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয়	0·707	1·154
পরীক্ষালব্ধ মান		
সোডিয়াম ক্লোরাইড	0·71	1·15
পটাশিয়াম ক্লোরাইড	0·71	0·58

তালিকায় প্রদত্ত গণনা-লব্ধ ও পরীক্ষালব্ধ মান তুলনা করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, রক-সল্টের স্ফটিক তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় শ্রেণীভুক্ত।

ব্রাগের বর্ণালী হইতে আর একটি গুরুত্বপূর্ণ তথ্য জানা যায়; 111 তলের ক্ষেত্রে প্রথম-ক্রম (first-order) প্রতিফলন (অর্থাৎ, যাহার ক্ষেত্রে $n=1$) অত্যন্ত ক্ষীণ হয় আবার KCl-এর ক্ষেত্রে ইহার কোনরূপ অস্তিত্বই লক্ষিত হয় না। বাস্তব পরীক্ষা-লব্ধ এইরূপ ফলাফল সোডিয়াম ক্লোরাইডের 31 নং চিত্রে প্রদর্শিত গঠনের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ; Na^+ ও Cl^- আয়নসমূহের তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় দুইটি পৃথক বিন্যাস এমনভাবে পরস্পরের মধ্যে অনুপ্রবিষ্ট থাকে যে, প্রত্যেকটি Na^+ আয়ন সমদূরবর্তী ছয়টি Cl^- আয়ন দ্বারা, ও বিপরীতভাবে প্রত্যেকটি Cl^- আয়ন সমদূরবর্তী ছয়টি Na^+ আয়ন দ্বারা পরিবেষ্টিত থাকে। 31নং চিত্রে স্পষ্ট দেখা যায়, 100 ও 101 তলগুলিতে সমসংখ্যক Na^+ আয়ন ও Cl^- আয়ন রহিয়াছে, কিন্তু 111 তলগুলি

পর্যায়ক্রমিকভাবে কেবলমাত্র Na^+ আয়ন অথবা Cl^- আয়নে গঠিত। এইজন্যই দেখা যায় 111 Na^+—তলসমূহ হইতে প্রতিফলন যখন সম-দশায় থাকে, তখন

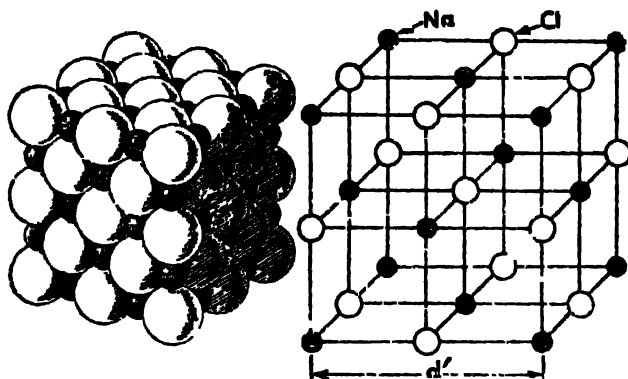



Fig. 31—রক সল্টের গঠন, যেরূপ এক্স-রে বিশ্লেষণ দ্বারা জানা গিয়াছে
[প্রকৃত রূপ : বাঁদিকের চিত্র; Cl^-, বড় গোলক; Na^+, ছোট গোলক; ডাইনে ছক]

111 Cl^- — তলসমূহের প্রতিফলন Na^+ —প্রতিফলনের তুলনায় 90° পরিমাণ দশাবহির্ভূত হইয়া পড়ে, এবং এইজন্যই NaCl স্ফটিকের ক্ষেত্রে প্রথম-ক্রম প্রতিফলন পারস্পরিক প্রতিবন্ধকতার (interference) ফলে অত্যন্ত ক্ষীণ হয়।

Na^+ ও Cl^- আয়নসমূহের বিচ্ছুরণ-ক্ষমতা পুরাপুরি সমান নহে; এইজন্যই উহাদের পারস্পরিক অসম্পূর্ণ প্রতিবন্ধকতার ফলে অত্যন্ত ক্ষীণ প্রকৃতির প্রথম-ক্রম প্রতিফলন লক্ষিত হয়। কিন্তু KCl এর ক্ষেত্রে K^+ আয়ন ও Cl^- আয়নের আয়তন ও ইলেকট্রনীয় গঠন পরস্পর অনুরূপ বলিয়া এই ক্ষেত্রে পারস্পরিক প্রতিবন্ধকতা প্রায় সম্পূর্ণমাত্রায় ঘটে; কাজেই প্রথম ক্রম 111 প্রতিফলন একেবারেই হয় না এবং ইহার ফলে KCl স্ফটিককে সরল ঘন-বর্গীয় শ্রেণীভুক্ত বলিয়া মনে হয়।

NaCl স্ফটিকের গঠন সুনির্দিষ্টভাবে নির্ধারিত হইবার ফলে অন্যান্য পদার্থের স্ফটিক গঠনও এই পদ্ধতিতে নির্ণয় করা সহজসাধ্য হইয়াছিল। এইভাবে KCl-স্ফটিকের গঠন নির্ণয় করিতে গিয়া দেখা যায় যে, ইহা সোডিয়াম ক্লোরাইডের গঠনের অনুরূপ, কিন্তু পূর্ব অনুচ্ছেদের ব্যাখ্যা অনুযায়ী K^+ ও Cl^- আয়নের বিচ্ছুরণ-ক্ষমতা পরস্পর প্রায় সমান হওয়ায় এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণে KCl-স্ফটিকের গঠন সরল ঘন-বর্গীয় বলিয়া মনে হয়।

পারস্পরিক সহযোগী সংখ্যা (Coordination Number) : সোডিয়াম ক্লোরাইডের স্ফটিক-গঠনে প্রত্যেকটি সোডিয়াম আয়ন নিকটতম প্রতিবেশীরূপে ছয়টি ক্লোরাইড আয়ন দ্বারা পরিবেষ্টিত থাকে এবং বিপরীতভাবে প্রত্যেকটি

ক্লোরাইড আয়নেরও নিকটতম অবস্থানে ছয়টি সোডিয়াম আয়ন থাকে ; এইজন্য, এইরূপ স্ফটিক গঠনে আয়নসমূহের **পারস্পরিক সহযোগী সংখ্যা** (co-ordination number) বলা হয় 6। একই প্রকার গোলকের সর্বাধিক ঘনবদ্ধ বিন্যাসে যে কোন নির্দিষ্ট গোলকের চতুর্দিকে সম-আকারের সর্বাধিক 12টি গোলক সমাবেশিত হইতে পারে, এবং যে-সকল মৌলের আন্তঃ-পারমাণবিক বলের মান খুব কম তাহারা এই ধরণের কেলাস গঠন করে।

এক্স-রশ্মি ঘটিত স্ফটিক-তত্ত্বের প্রয়োগ (Some Applications of X-ray Crystallography) : বিজ্ঞানী ব্রাগের উল্লিখিত গবেষণার ফলে স্ফটিক-তত্ত্ব একটি সুদৃঢ় ভিত্তির উপরে স্থাপিত হইয়াছে এবং পরবর্তীকালে এই তত্ত্বের যথেষ্ট উন্নতিসাধন ও অধিকতর কার্যকরী পদ্ধতির উদ্ভাবন সম্ভব হইয়াছে। পদার্থের মূল গঠন সম্পর্কে আমাদের জ্ঞানের পরিধি বিস্তারে স্ফটিক-তত্ত্ব যথেষ্ট সহায়তা করিয়াছে। বিশেষ বিশেষ কয়েকটি পদার্থের গঠন সম্পর্কিত সাধারণ তথ্যাদি নিম্নে আলোচিত হইল।

(ক) হীরক ও গ্র্যাফাইট (Diamond and Graphite) : যদিও হীরক ও গ্রাফাইট উভয়ই মূলতঃ কার্বন, কিন্তু হীরক ঘন-বর্গীয় ও গ্র্যাফাইট ষড়তলীয় (hexagonal) স্ফটিকাকারে গঠিত। এইরূপ গঠনগত বিভিন্নতাই পদার্থ দুইটির বিভিন্ন ধর্মের গুরুতর পার্থক্যের মূল কারণ।

হীরকের গঠনে প্রতিটি কার্বন-পরমাণু অপর চারটি কার্বন-পরমাণুর সহিত **চতুস্তলীয়ভাবে** (tetrahedrally) সংযুক্ত থাকে (পারস্পরিক সহযোগী সংখ্যা হইল 4), এবং যে কোন দুইটি কার্বনের আন্তঃকেন্দ্রীয় দূরত্ব হইল 1·54Å যাহা অ্যালিফেটিক জৈব যৌগে দুইটি কার্বন পরমাণুর পারস্পরিক দূরত্বের সমান। প্রকৃত পক্ষে, হীরকের এক একটি স্ফটিক খণ্ডকে এক একটি বৃহদাকার অণু (macromolecule) হিসাবে কল্পনা করা যাইতে পারে, যাহাতে প্রতিটি কার্বন পরমাণু পার্শ্ববর্তী চারটি কার্বন পরমাণুর সহিত সমযোজী বন্ধনে সংযুক্ত থাকে।

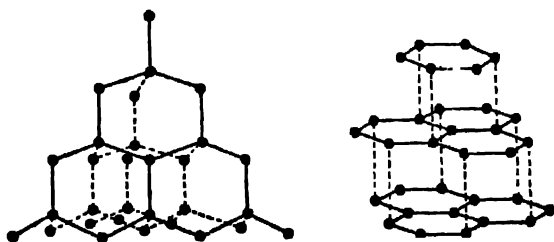



Fig. 32—স্ফটিক গঠন : হীরক (বামদিক), গ্রাফাইট (ডানদিক)

পক্ষান্তরে, গ্রাফাইটের গঠন হইল **স্তরীয়ভাবে** বিন্যস্ত কতকগুলি সমতলীয়

ষষ্ঠকোণীয় বিন্যাসের সমাবেশ, যাহার মধ্যে একই স্তরে অবস্থিত যে কোন দুইটি কার্বন পরমাণুর পারস্পরিক দূরত্ব 1·42Å, যেমন থাকে বেঞ্জিনের গঠনে। ষষ্ঠকোণীয় বিন্যাসবিশিষ্ট বিভিন্ন স্তরগুলির মধ্যবর্তী ব্যবধান হইল 3·35Å। এইজন্যই গ্র্যাফাইটের আন্তঃস্তরীয় আকর্ষণ বল (ভ্যান ডার ওয়াল্‌স আকর্ষণ বল) অপেক্ষাকৃত ক্ষীণ এবং এই কারণেই গ্রাফাইট নরম ও পিচ্ছিল হইয়া থাকে এবং পেন্সিল তৈয়ারী ও ধাতু পিচ্ছিলীকরণের কাজে উহা ব্যবহৃত হয়।

হীরকের যেরূপ স্ফটিক-গঠন উপরে আলোচিত হইয়াছে তাহা পুরাপুরি নিখুঁত ধরণের অর্থাৎ সম্পূর্ণ ত্রুটিবিহীন। কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে অধিকাংশ স্ফটিকেরই সংগঠন-কাঠামোতে অল্পাধিক ত্রুটি-বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়; কাঠামোর এক বা একাধিক বিন্দু, পরমাণু বা পরমাণু-জোট দ্বারা অনধিকৃত অবস্থায় খালি থাকিতে পারে, অথবা সংগঠন-কাঠামোতে ছিদ্রবর্তী পরমাণুর (interstitial atom) অস্তিত্ব থাকিতে পারে। এইরূপ বিচ্যুতির দরুণ স্ফটিকের বিভিন্ন প্রকার চমকপ্রদ ও প্রয়োজনীয় ধর্মের উৎপত্তি ঘটে।

(খ) **ধাতুসংকর (Alloys) :** এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে বিভিন্ন ধাতু-সংকর ও মিশ্র-ধাতব যৌগসমূহের (Intermetallic Compounds) আভ্যন্তরীণ গঠন-প্রকৃতি ও দশা পরিবর্তন সম্বন্ধে গভীর জ্ঞান লাভ করা সম্ভব হইয়াছে এবং ইহার ফলে এই সকল পদার্থের বিভিন্ন গুরুত্বপূর্ণ ধর্মের তাৎপর্য অনুধাবন করা অনেক সহজ হইয়াছে।

(গ) **অননুপাতিক যৌগ ও ছিদ্রবর্তী যৌগ (Non-Stoichiometric Compounds and Interstitial Compounds) :** স্থিরানুপাতিক সূত্র অনুসারে প্রায় সমস্ত যৌগের উপাদানগুলির অনুপাত অপরিবর্তনীয়। কিন্তু অল্প এমন কিছু যৌগ দেখা যায় যেখানে এই সূত্রটি একেবারেই প্রযোজ্য নহে। ইহার দুইটি সুপরিচিত উদাহরণ হইল ফেরাস-সালফাইড ও ফেরাস-অক্সাইড যাহাদের ফর্মুলা সাধারণতঃ লেখা হয় FeS এবং FeO; কিন্তু বিশ্লেষণ দ্বারা পাওয়া যায় $Fe_{0\cdot 88}S$ হইতে $Fe_{1\cdot 00}S$ এবং $Fe_{0\cdot 88}O$ হইতে $Fe_{1\cdot 00}O$। এইপ্রকার অননুপাতিক যৌগকে ফরাসী রসায়নবিদ বার্থোলে (Berthollet)-এর নামানুসারে **বার্থোলাইড** (Berthollide) বলা হয়, কারণ বার্থোলে স্থিরানুপাতিক সূত্রের বিরুদ্ধে আপোষবিহীন মতানৈক্য পোষণ করিয়াছিলেন। X-রশ্মি দ্বারা বার্থোলাইড-এর গঠনের উপর যথেষ্ট আলোকপাত করা সম্ভব হইয়াছে। উপরোক্ত দুইটি ক্ষেত্রে জানা গিয়াছে যে, ইহাদের স্ফটিক-কাঠামোতে Fe^{2+}-এর স্থানে কিছু কিছু Fe^{3+} থাকে ও তাহার ফলে কিছু শূন্য বিন্দু বা ফাঁকের (holes) সৃষ্টি হয়।

আরও একপ্রকার অননুপাতিক যৌগ দেখা যায়, (যথা সন্ধি-মৌলদিগের (transitional metals) তথাকথিত হাইড্রাইড, কার্বাইড, বোরাইড ও নাইট্রাইড) যাহাদের এইরূপ ব্যতিক্রমী ব্যবহারের কারণ সম্বন্ধে X-রশ্মি বিশ্লেষণ বিশেষ আলোকপাত করিয়াছে। এই সকল ক্ষেত্রে দেখা গিয়াছে, ধাতুর নিজস্ব সংগঠন-কাঠামোর স্থানে স্থানে অধাতব মৌলের পরমাণুসমূহ অবস্থান করে ও তাহার ফলে কখনও কখনও কাঠামোটি কিছুটা বিকৃত হইয়া পড়ে। ইহারা অন্তর্ধৃত যৌগ বা ছিদ্রবর্তী যৌগ নহে (নীচের অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য), যদিও X-রশ্মির মাধ্যমে ইহাদের প্রকৃত গঠন জানিবার পূর্বে ইহাদের ছিদ্রবর্তী যৌগই (interstitial Compounds) বলা হইত ও সেই ভুল নাম এখনও রহিয়া গিয়াছে।

প্রকৃত অন্তর্ধৃত যৌগ (Inclusion compounds) বা ছিদ্রবর্তী যৌগের উদাহরণ হইল ইউরিয়া স্ফটিকের অভ্যন্তরে আণবিক মাত্রার (molecular dimension) লম্বা লম্বা নালীতে (channels) মুক্তশৃঙ্খল ফ্যাটি অ্যাসিডের অন্তর্ধৃত অস্তিত্ব। অনেক স্ফটিকের অঙ্গাঙ্গী অংশরূপে যে জলের অণুগুলি বর্তমান, যেমন, $CuSO_4$, $5H_2O$, যাহাদের কেলাস জল (Water of Crystallisation) বলে, এই জলীয় অণুগুলি (অবশ্য, সবগুলি সবক্ষেত্রে নাও হইতে পারে) অন্তর্ধৃত-রূপে থাকে।

(গ) **জৈব যৌগ** (Organic Compounds): এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে প্রোটিন, তন্তু, রাবার, ইত্যাদি দীর্ঘ শৃঙ্খল অণুর আভ্যন্তরীণ গঠন সম্বন্ধে অনেক গুরুত্বপূর্ণ তথ্যাদি পাওয়া গিয়াছে।

ইদানীংকালে জৈব অণুর গঠন নির্ধারণে এক্স-রশ্মি বিচ্ছুরণ পদ্ধতি প্রায়শঃ অবলম্বিত হইয়া থাকে। স্ফটিকের এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে অনেক জৈব অণুর ইলেকট্রন-ঘনত্ব-বিন্যাসের প্রকৃতি নির্ধারণ করা সম্ভবপর হইয়াছে। দৃষ্টান্ত-স্বরূপ বলা যায়, পেনিসিলিন (penicillin) ও ভিটামিন B_{12} (Vitamin B_{12}) -এর গঠন জৈব-রসায়নবিদ্‌গণ কর্তৃক সঠিকভাবে নির্ধারিত হইবার বহু পূর্বেই উহাদের ইলেকট্রন-ঘনত্ব-বিন্যাসের রূপরেখা নির্ণীত হইয়াছিল। বস্তুতঃপক্ষে, উল্লিখিতরূপ এক্স-রশ্মি প্রতিচ্ছবির সাহায্যেই অতি জটিল গঠনের এই যৌগ দুইটির রাসায়নিক গঠন সুনিশ্চিতভাবে নির্ধারিত করা সম্ভব হইয়াছিল, এবং আণবিক গঠন সম্বন্ধে এইভাবে সুনিশ্চিত হইবার ফলে জৈব-বিজ্ঞানীরা এই যৌগ দুইটি সংশ্লেষণে সুনিশ্চিত পদক্ষেপে অগ্রসর হইতে পারিয়াছিলেন।

যোজ্যতা-বন্ধন অনুসারে স্ফটিকের শ্রেণীবিভাগ (Classification of Crystal according to Bond Types): পদার্থের স্ফটিকাকার অবস্থা উহার

বিভিন্ন সাংগঠনিক এককের মধ্যে রাসায়নিক ও তৎপর্যায়ভুক্ত যোজ্যতা-বন্ধনের উপরে নির্ভরশীল, এবং যোজ্যতা-বন্ধনের বিভিন্ন প্রকারভেদ অনুসারে স্ফটিকসমূহকে প্রধানতঃ চারটি পৃথক শ্রেণীতে ভাগ করা যায় ; যেমন—

(ক) আয়নীয় স্ফটিক (Ionic Crystals) : বিপরীত তড়িৎধর্মী আয়ন-গুলি কুলম্বীয় আকর্ষণ-বলের (Coulombic force of attraction) প্রভাবে পরস্পর সংবদ্ধ হইয়া এই শ্রেণীর স্ফটক গঠন করে এবং আয়নসমূহের পারস্পরিক আকর্ষণ-বলই এই সকল স্ফটকের অধিকাংশ আভ্যন্তরীণ শক্তির উৎস। এই ধরণের স্ফটিকের একটি সাধারণ দৃষ্টান্ত হইল সোডিয়াম ক্লোরাইড স্ফটিক। উচ্চ মাত্রার স্থির-বৈদ্যুতিক সংযোজন-বল থাকায় এইরূপ স্ফটিক খুব শক্ত ও উচ্চ-গলনাংকবিশিষ্ট হইয়া থাকে।

(খ) ধাতব স্ফটিক (Metallic Crystals) : এই শ্রেণীর স্ফটিকের গঠনে ধাতব বন্ধন (metallic bonds, অষ্টবিংশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) ক্রিয়া করে। বিভিন্ন ধাতু, মিশ্র-ধাতব যৌগ ও ধাতুসংকরগুলি এই শ্রেণীর অন্তর্গত। পদার্থটির সংগঠন-কাঠামো কেবলমাত্র ধনাত্মক আয়ন দ্বারা গঠিত হয় এবং উহাদের অন্তর্বর্তী স্থান ইলেকট্রনীয় ধূম্রজাল (electron cloud) অধিকার করিয়া থাকে। ধাতব বন্ধন থাকার দরুণ এই শ্রেণীর ধাতব স্ফটিক সুপরিবাহী ও অনচ্ছ (opaque) হইয়া থাকে।

(গ) সমযোগী স্ফটিক (Covalent Crystals) : এই শ্রেণীর স্ফটিকের সাংগঠনিক এককসমূহ প্রাথমিক যোজ্যতা-বন্ধনে পরস্পর সংবদ্ধ থাকে, এবং বস্তুতঃ-পক্ষে সমগ্র স্ফটিকটি একটী বৃহৎ অণুরূপে গঠিত হয়। এই ধরণের স্ফটিকের একটি বিশেষ দৃষ্টান্ত হইল হীরক। এইরূপ সাংগঠনিক বিশিষ্টতাই হীরকের অত্যধিক কাঠিন্য, উচ্চ সাংগঠনিক শক্তি (Lattice energy), বিগলনে অনীহা (non-fusibility), রাসায়নিক নিষ্ক্রিয়তা, প্রভৃতি ধর্মের জন্য দায়ী। বোরন নাইট্রাইড যৌগটি বোরন ও নাইট্রোজেনের সংযোগে গঠিত, যাহারা পর্যায়সারণীতে কার্বনের দুই পার্শ্বে অবস্থিত, এই কারণেই যৌগটি (Trade name : Borazon) হীরকের অনুরূপ সংগঠন-কাঠামোবিশিষ্ট এবং হীরক অপেক্ষাও কঠিনতর পদার্থ।

(ঘ) আণবিক স্ফটিক (Molecular Crystals) : পদার্থের অণুসমূহ এই ধরণের স্ফটিকের সাংগঠনিক এককরূপে ক্রিয়া করে। এই শ্রেণীর স্ফটকে ক্রিয়াশীল ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স-আকর্ষণ-বল (van der waals force of attraction) এবং বিশেষ বিশেষ ক্ষেত্রে, হাইড্রোজেন-বন্ধন স্ফটিকের সংযোজন-শক্তি (binding energy) সরবরাহ করে। অধিকাংশ কঠিনাকার জৈব যৌগ সমূহ এই শ্রেণীর

অন্তর্গত। অপেক্ষাকৃত ক্ষীণ সংযোজন-শক্তির দরুণ এই ধরণের স্ফটিকের গলনাংক যথেষ্ট কম হয়।

উল্লিখিত বিভিন্ন আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায়, সুকঠিন নিয়তাকার অবস্থা হইতে নমনীয় রবার (rubber) পর্যন্ত পদার্থের বিভিন্ন অবস্থার সাংগঠনিক বৈশিষ্ট্যাদি নির্ধারণ করিতে এক্স-রশ্মি-ঘটিত প্রয়োগ-কৌশল অতি শক্তিশালী হাতিয়ার রূপে দেখা দিয়াছে। ইহার সাহায্যে পদার্থের অভ্যন্তরে সংগঠক পরমাণু-সমূহের অবস্থান এবং পরমাণুসমূহের পারস্পরিক সংযোগকারী ইলেকট্রনসমূহের স্থানিক বিন্যাস (space distribution) নির্ধারণ করা সম্ভবপর হইয়াছে। অতি সাম্প্রতিককালে অণুর মধ্যে পরমাণুসমূহের সঠিক অবস্থান নির্ধারণ করিবার উদ্দেশ্যে ইলেকট্রন বিচ্ছুরণ ও নিউট্রন বিচ্ছুরণ (electron diffraction and neutron diffraction) পদ্ধতি প্রয়োগ করা হইয়াছে; ইলেকট্রন বিচ্ছুরণ পদ্ধতির সাহায্যে এমন কি হাইড্রোজেনের মত সর্বাধিক হালকা পরমাণুর অবস্থানও সঠিকভাবে নির্ণয় করা গিয়াছে। সুতরাং, বলা যাইতে পারে যে, বিচ্ছুরণ ঘটিত এই ধরণের গবেষণাদির ফলে পদার্থের গঠন সম্পর্কিত জ্ঞানের পরিধি বর্তমানে যথেষ্ট প্রসারিত হইয়াছে।

প্রশ্নমালা

1. বহুরূপতার শ্রেণীবিভাগ সম্বন্ধে উপযুক্ত উদাহরণসহ আলোচনা কর।

2. ড্যুলোঁ ও পেতী সূত্র সম্পর্কে যাহা জান লিখ এবং মৌলের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে এই সূত্রের প্রয়োগের উপযোগিতা সম্বন্ধে আলোচনা কর। এই সূত্রের ব্যতিক্রম সম্বন্ধে বিভিন্ন গবেষণাদির পরিচয় দাও।

3. উদাহরণ সহযোগে ব্যাখ্যা কর:—(ক) বহুরূপতা; (খ) সমাকৃতি পদার্থের মিশ্রণ, (গ) সমাকৃতিত্ব; ও (ঘ) বার্থোলাইড।

4. মিটশারলিসের সমাকৃতি-সূত্র কাহাকে বলে? ইহার ব্যবহার সম্বন্ধে যাহা জান লিখ। কোন নির্দিষ্ট ক্ষেত্রে সমাকৃতিত্ব ঘটিয়াছে কিনা তাহা কিরূপে সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণ করিবে? এই সূত্রটির কোন আপাত-ব্যতিক্রম আছে কি?

5. 'একটি হীরক খণ্ডকে একটি বৃহদাকার অণু বলা যায়'—এই উক্তির সমালোচনা কর।

6. অননুপাতিক যৌগ ও ছিদ্রবর্তী যৌগ সম্বন্ধে আলোচনা কর।

7. টীকা লিখ:—পরিবর্তী বহুরূপতা, একক বহুরূপতা, গভীর বহুরূপতা, রূপান্তরী তাপমাত্রা, ত্রিমাত্রিক সংগঠন-কাঠামো, একক-মূলখণ্ড, এবং পারস্পরিক সহযোগী সংখ্যা।

8. ঘনবর্গীয় স্ফটিক-গঠন আলোচনা কর এবং এক্স-রশ্মির সাহায্যে রক-সল্টের গঠন কি ভাবে নির্ধারণ করা হইয়াছে তাহা বর্ণনা কর।

9. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ:—(ক) হীরক ও গ্রাফাইটের স্ফটিক-গঠন, (খ) ধাতুসংকর, (গ) ছিদ্রবর্তী যৌগ, ও (ঘ) যোজ্যতা-বন্ধন অনুসারে স্ফটিকসমূহের শ্রেণীবিভাগ।

সপ্তম অধ্যায়

পদার্থের কয়েকটি ভৌত-রাসায়নিক ধর্মাবলী
(Some Physico-chemical Properties of Matter)

অবস্থাগত (বা স্থির) ও পরিমাণগত (বা অস্থির) ধর্মাবলী (Intensive and Extensive properties): কোন পদার্থের ভৌত ধর্মগুলিকে দুইটি শ্রেণীতে ভাগ করা যায়, যথা—অবস্থাগত (intensive) ও পরিমাণগত (extensive)। যে-সকল ধর্ম, যেমন—তাপমাত্রা, ঘনত্ব, প্রতিসরণাংক (refractive index), ইত্যাদি যাহাদের মান পদার্থটির পরীক্ষণীয় বস্তু-পরিমাণের উপরে নির্ভরশীল নহে, তাহাদিগকে বলা হয় **অবস্থাগত ধর্ম বা স্থির ধর্ম** (Intensive properties)। একই তাপমাত্রায় কোন পদার্থের এক পাউণ্ড, বা দশ পাউণ্ড লইয়া পরীক্ষা করিলে উভয় ক্ষেত্রেই পদার্থটির প্রতিসরণাংক একই হইবে; সুতরাং পদার্থের প্রতিসরণাংক একটি অবস্থাগত ধর্ম।

পক্ষান্তরে, পদার্থের এমন কতকগুলি ধর্ম আছে যাহাদের মান পদার্থটির পরীক্ষণীয় বস্তু-পরিমাণ, বা ভরের সহিত সমানুপাতিক হয়, যেমন — পদার্থের আয়তন, আভ্যন্তরীণ শক্তি (Internal energy), প্রভৃতি, এইরূপ ধর্মকে বলা হয় **পরিমাণগত ধর্ম** (Extensive property)। সমান চাপ ও তাপমাত্রায় দশ পাউণ্ড পদার্থের আয়তন অবশ্যই উহার এক পাউণ্ডের আয়তনের দশগুণ হইবে, সুতরাং পদার্থের আয়তন একটি অস্থির বা পরিমাণগত ধর্ম। প্রতি মোল (mole) বা গ্রাম (gram) একক পরিমাণ পদার্থ লইয়া পরীক্ষা করিলে অবশ্য পদার্থের যে-কোন পরিমাণগত ধর্ম অবস্থাগত ধর্মে পর্যবসিত হয়। এই অধ্যায়ে পদার্থের যে সকল ধর্ম সম্বন্ধে আলোচনা করা হইবে তাহাদের অধিকাংশই স্থির ধর্ম।

সংযোগী, সংগঠনী ও সমাবর্তী ধর্মাবলী (Additive, Constitutive and Colligative Properties):—প্রতি মোল পরিমাণ পদার্থের ভৌত ধর্মাবলী আংশিক সংযোগী (additive) এবং আংশিক সংগঠনী (constitutive) হইয়া থাকে, অর্থাৎ যে-কোন ধর্মের সামগ্রিক মান আণবিক গঠনের বিশিষ্টতা-জনিত কিছু শুদ্ধি (corrections)-সহ পদার্থটির অণুর সংগঠক প্রতিটি পরমাণুর নিজস্ব আরোপিত মানসমূহের সমষ্টির সমান। ভৌত-রসায়নবিদগণ পদার্থের ধর্মসম্বন্ধীয় বিভিন্ন পরমাণুর নিজস্ব মান ও তাহাদের উপর পদার্থের আণবিক গঠনের প্রভাব নির্ধারণের প্রতি সবিশেষ গুরুত্ব আরোপ করিয়াছিলেন, যাহার ফলে সুনির্দিষ্ট জ্ঞাত গঠনের অণুর বিভিন্ন ধর্মাবলীর মান সঠিকভাবে পূর্বাভাস করা সম্ভব হইতে পারে।

এইরূপ গবেষণার ফলাফল সম্বন্ধে বর্তমান অধ্যায়ে আলোচনাকালে দেখা যাইবে যে, ইহার সাফল্যের গণ্ডী নিতান্তই সীমিত, এবং ব্যাপক প্রয়োগ তেমন উৎসাহব্যঞ্জক নহে। সেইজন্য এই প্রকার পর্যবেক্ষণ-রীতি আধুনিক ভৌত রসায়নবিদ্গণের নিকট তেমন গুরুত্বপূর্ণ বলিয়া বিবেচিত হয় না।

পদার্থের কতকগুলি ধর্ম যাহারা একই সাথে পরিবর্তিত হয়, তাহাদিগকে **সহগামী বা সমাবর্তী ধর্ম** (Colligative properties) বলা হয়। এই শব্দটি বিশেষভাবে বাষ্পচাপ-অবনমন (Vapour-pressure lowering), অভিস্রাবণ-চাপ (Osmotic pressure), হিমাংক-অবনমন (Freezing point depression) ও স্ফুটনাংক-বৃদ্ধির (Boiling point elevation) ক্ষেত্রে প্রযুক্ত হয়। কারণ, এই সকল ধর্ম (*i*) প্রতি সি. সি. তে দ্রবীভূত এককের সংখ্যার উপর সরাসরি নির্ভর করে বলিয়া, এবং (*ii*) উহাদের রাসায়নিক-প্রকৃতি-নিরপেক্ষ থাকে বলিয়া ইহারা পরস্পরের সহিত ঘনিষ্ঠ সম্পর্কযুক্ত (প্রায় আনুপাতিক) হয়।

(১) মেকানিকাল ধর্মাবলী

(১.১) **আপেক্ষিক ও আণবিক আয়তন** (Specific and Molecular Volume) : এক গ্রাম পরিমাণ কোন পদার্থ যত ঘন সেন্টিমিটার (c.c.) স্থান ব্যাপিয়া অবস্থান করে, সেই আয়তনকে বলা হয় পদার্থটির **আপেক্ষিক আয়তন** (specific volume), এবং পদার্থটির এক মোল পরিমাণের আয়তনকে বলা হয় **মোলার আয়তন** (molar volume)। সুতরাং কোন পদার্থের ঘনত্ব ও আণবিক ভর যদি যথাক্রমে d ও M হয়, তাহা হইলে উহার

$$\text{আপেক্ষিক আয়তন} = \frac{1}{d} \text{ ঘন সেন্টিমিটার/গ্রাম, এবং}$$

$$\text{মোলার আয়তন} = \frac{M}{d} \text{ ঘন সেন্টিমিটার/মোল।}$$

সর্বপ্রথম 1842 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কপ্ (Kopp) স্বাভাবিক বায়ুমণ্ডলীয় চাপে ও স্ফুটনাংক তাপমাত্রায় বিভিন্ন তরল পদার্থের মোলার আয়তন সম্বন্ধে সুসম্বদ্ধ পরীক্ষা করেন। তিনি তাঁহার পরীক্ষালব্ধ তথ্যকে একটি সূত্রের আকারে প্রকাশ করেন, যাহা কপ্ সূত্র (Kopp's Law) নামে পরিচিত : **যে-কোন তরলের মোলার আয়তন উহার সংগঠক পরমাণু-সমূহের পারমাণবিক আয়তনের সমষ্টির সমান।**

কয়েকটি সাধারণ মৌলের পারমাণবিক আয়তনের আরোপিত মান এইরূপ নির্দিষ্ট করা হইয়াছে : C=11.0 ; H=5.5 ; O″ (কিটোন প্রভৃতি যৌগে)=

12.2 ; O" (বিভিন্ন অ্যাসিডে)=11.0 ; >O (বিভিন্ন ইথারে)=7.8 হইতে 11.0 ; N=15.6 ; N (বিভিন্ন অ্যামিনে)=12.O ; ইত্যাদি। কপের এই সূত্র কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য ; অন্যান্য পরমাণুর সহিত সংযোগ-বিধির তারতম্যে একই নির্দিষ্ট যৌগের পারমাণবিক আয়তনের বিভিন্ন মান হইতে দেখা যায়। অতএব, বুঝা যায় যে, পদার্থের মোলার আয়তন পুরাপুরিভাবে সংযোগী ধর্ম নহে, ইহাকে সংগঠনী ধর্ম বলাই অধিকতর বাঞ্ছনীয়।

(১.২) তল-টান (Surface Tension) : তরল পদার্থের অণুসমূহ পরস্পরকে আকর্ষণ করে এবং এই আকর্ষণ-বল আন্তঃ-আণবিক দূরত্ব বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে অতি দ্রুত হ্রাস পায়। কাজেই ইহা মনে করা যাইতে পারে যে, প্রত্যেকটি অণুর একটি নির্দিষ্ট নিজস্ব আকর্ষণ-গণ্ডী আছে যাহার অভ্যন্তরস্থ অন্যান্য অণুগুলিকে উহা আকর্ষণ করে। তরলের মধ্যবর্তী কোন অণু তাহার চতুর্দিকের অণুগুলির দ্বারা সমভাবে আকর্ষিত হয়, কারণ অণুটির আকর্ষণ-গণ্ডী সম্পূর্ণভাবে তরলটির মধ্যেই সীমিত থাকে এবং ফলতঃ নির্দিষ্ট অণুটির উপর ক্রিয়ারত আকর্ষণ-বল সবদিকে সমান হয়। কিন্তু, তরলের উপরিতলস্থ কোন অণুর কেবল নিচের দিকে তরল থাকায় উহা নিম্নবর্তী তরলের অণুসমূহের আকর্ষণের প্রভাবে নিম্নাভিমুখে আকৃষ্ট হইবে। অতএব, এইরূপ নিম্নাভিমুখী আকর্ষণ-বল তরলের উপরিতলস্থ অণুগুলিকে তরলের অভ্যন্তরে টানিয়া লইতে চেষ্টা করে। এই অসম নিম্নাভিমুখী বল তরলের গভীরতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে ক্রমশঃ হ্রাস পায় এবং পরিশেষে আণবিক আকর্ষণ গণ্ডীর ব্যাসার্ধের সমান গভীরতায় উহা সম্পূর্ণ বিলুপ্ত হয়। সুতরাং, বুঝা যায় যে তরলের উপরিতলস্থ পাতলা স্তরটি একটি টানের প্রভাবে বিস্তৃত থাকে এবং তরলের অভ্যন্তরস্থ অণুগুলিকে উপরিতলে তুলিতে, অর্থাৎ উপরিতলের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি করিতে অবশ্যই কিছু পরিমাণ কার্য (work) করা প্রয়োজন।

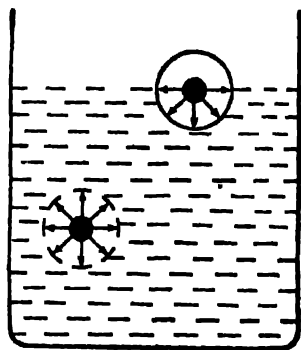



Fig. 33—
তরলের অভ্যন্তরে আণবিক আকর্ষণ

তল টানের সংজ্ঞা : উল্লিখিত ব্যাখ্যা অনুসারে মনে করা যায়, যে-কোন তরল যেন একটি সূক্ষ্ম আবরণ বা পর্দা দ্বারা সীমাবদ্ধ থাকে, যাহা তরলটিকে একটি অন্তর্মুখী টানের অবস্থায় রাখিবার জন্য সর্বদাই সঙ্কুচিত হইতে চায়। ধরা যাক, কোন তরলের উপরিতলস্থ এইরূপ পর্দায় এক সেন্টিমিটার দীর্ঘ একটি ছেদ (cut)

কাটা হইল (অবশ্য ঐরূপ কোন পর্দার অস্তিত্ব প্রকৃতপক্ষে নাই, কিন্তু তরলের আচরণ হইতে উহা কল্পনা করা যায় মাত্র)। এইরূপ অবস্থায় ঐ ছেদের উভয় পার্শ্বে তল-টানের সমপরিমাণ দুইটি বল বিপরীতমুখী ক্রিয়া করিবে, যাহার ফলে ছেদটির দৈর্ঘ্য বরাবর একটি মুক্ত গবাক্ষ সৃষ্টি হইবার প্রবণতা দেখা দিবে। ব্যাপারটি ঠিক যেন একটি বীকারের মুখে রবারের পাতলা একটি আস্তরণ বিস্তৃত করিয়া রাখিবার মত ; রবারের এই পর্দায় কোন ছেদ কাটিলে ও পর্দাটিকে কোন যান্ত্রিক উপায়ে পূর্বাপর একই টানে রাখা হইলে ছেদরেখাটির উভয় পার্শ্বে সমপরিমাণ দুইটি বিপরীতমুখী বল ক্রিয়া করিয়া ছেদরেখা বরাবর পর্দাটিকে উন্মুক্ত করিবার চেষ্টা করিবে। তরলের উপরিতলে ক্রিয়ারত এইরূপ বলকে তল-টান বলা হয়।

অতএব, তরলের উপরিতলস্থ কোন কল্পিত রেখার সহিত সমকোণে এবং ঐ **একই তলে ক্রিয়ারত** বলকে তরলের **তল-টান** বলে। বল ডাইন (dyne) এককে প্রকাশ করা হয়, সুতরাং তল-টানের একক **ডাইন/সেন্টিমিটার**। আবার একক ক্ষেত্রফল পরিমাণ উপরিতল সৃষ্টি করিতে যে পরিমাণ কার্য করা প্রয়োজন তাহার সাংখ্যিক মানও (numerical magnitude) তল-টানের সমান ; সুতরাং তলটানের বিকল্প সংজ্ঞা দেওয়া যায় : 'প্রতি একক ক্ষেত্রফল বিশিষ্ট তল সৃষ্টির জন্য 'প্রয়োজনীয় কার্য'। এই সংজ্ঞায় তল-টানের একক হইবে **আর্গ/বর্গসেন্টিমিটার**। ইহা বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, তরলের তল-টান তরলের উপরিতলের উপরে ক্রিয়ারত কোন চাপ নহে ; ইহা তরলের উপরিতলে ক্রিয়ারত একপ্রকার বল, **যাহা উপরিতলের যে-কোন স্থানে কল্পিত কোন রেখার সহিত সমকোণে ক্রিয়া করে**। কিম্বা ইহা একপ্রকার শক্তি যাহা প্রতি একক ক্ষেত্রফল বিশিষ্ট তল সৃষ্টি করিতে ব্যয় করিতে হয়।

তল-টানের অস্তিত্বের ফলেই বৃষ্টির জল গোলাকার ফোঁটার আকার ধারণ করে, জলের উপর সাবধানে সূঁচ ভাসানো যায় এবং কৈশিক নল (capillary tube) সম্পর্কিত বিভিন্ন ঘটনা ঘটে। **ডাইন/সেন্টিমিটার** এককে কয়েকটি অতি পরিচিত তরলের তল-টানের মান নিম্নে প্রদত্ত হইল।

কয়েকটি তরলের তল টান (ডাইন/সেন্টিমিটার)

তাপমাত্রা (°C)	জল	তরল	তলটান ডাইন/সে. মি.	তাপমাত্রা
0	75·64	এলকোহল	22·75	20°C
20	72·75	মার্কারি (পারা)	400·3	0
40	69·56	আয়রন (লোহা)	826	1225
80	62·61	কপার (তাম্র)	1120	1140
100	58·85	গোল্ড (স্বর্ণ)	1000	1120

তল-টান নিরূপণের পদ্ধতি : তল-টানের সহিত সম্পর্কিত যে-কোন ঘটনা হইতে ইহার মান সহজেই নির্ধারিত করা যাইতে পারে। কোন কৈশিক নলের মুখ হইতে নির্গত তরল বিন্দুর ওজন, তরলের মধ্যে আবদ্ধ কোন বুদবুদের আভ্যন্তরীণ চাপ, প্রভৃতি পরিমাপ করিয়া তরলের তল-টান জানা যাইতে পারে। অবশ্য সর্বাধিক প্রচলিত পদ্ধতি হইল, কোন কৈশিক নলের মধ্যে তরলের ঊর্দ্ধারোহণের পরিমাণ পরিমাপ করা ; এই পদ্ধতিতে তল-টান নিম্নোক্ত সমীকরণের সাহায্যে পাওয়া যায় :

$$\text{তলটান, } \gamma = \tfrac{1}{2} rh\rho g \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots(7.1)$$

ইহাতে ρ হইল তরলটির ঘনত্ব, h হইল r ব্যাসার্দ্ধযুক্ত কৈশিক নলের মধ্যে উত্থিত তরল-স্তম্ভের উচ্চতা এবং g হইল মাধ্যাকর্ষণ-জনিত ত্বরণ। এই বিষয়ে বিস্তৃত আলোচনার জন্য সাধারণ পদার্থবিদ্যার যে-কোন পাঠ্যপুস্তক দেখা যাইতে পারে।

তাপমাত্রার বিভিন্নতায় তল-টানের পরিবর্তন (Variation of Surface Tension with Temperature) **:** কোন তরল উহার বাষ্পের সংস্পর্শে থাকিলে তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে তরলটির তল-টান ক্রমশঃ কমিতে থাকে এবং সংকট তাপমাত্রায় (critical temperature) তল টান সম্পূর্ণ বিলুপ্ত হয়, অর্থাৎ উহার মান শূন্য (0) হয়। 1885 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ইয়োটভোস (Eötvös) তাত্ত্বিক গণনার দ্বারা স্থির করেন যে, কোন তরলের মোলার তল-শক্তি $\gamma \left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}}$, উহার তাপমাত্রার রৈখিক নির্ভরক (linear function) হইবে; ইহাতে M হইল তরলটির আণবিক ভর, d উহার ঘনত্ব এবং γ তল-টান। 1898 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী র‍্যামজে (Ramsay) ও শীল্ডস্ (Shields) পরীক্ষামূলকভাবে উক্ত তথ্যটির সত্যতা প্রতিপন্ন করেন এবং লক্ষ্য করেন যে,সংকট তাপমাত্রার কাছাকাছি পর্য্যন্ত তাপমাত্রায় (কয়েক ডিগ্রীর) অধিকাংশ তরলের ক্ষেত্রেই নিম্নোক্ত সমীকরণটি প্রযোজ্য হয় :

$$\gamma\left[\frac{M}{d}\right]^{\frac{2}{3}} = K(T_c - T - 6) \cdots \text{(র‍্যামজে ও শীল্ডস্ সমীকরণ)} \cdots (7.2)$$

এই সমীকরণে T_c হইল সংকট তাপমাত্রা এবং K একটি ধ্রুবক রাশি, যাহাকে বলা হয় ইয়োটভোস ধ্রুবক (Eötvös Constant) ও অধিকাংশ তরলের ক্ষেত্রে যাহার মান প্রায় 2.12। গ্রন্থকার দেখাইয়াছেন (Nature, Vol. 177, P. 1180, 1956) যে এই K তরলের তলের গঠন-এনট্রপি (Entropy of Surface Formation)।

র‍্যামজে ও শীল্ডস্ সমীকরণের প্রয়োগ : এই সমীকরণটি বিভিন্ন উদ্দেশ্যে প্রয়োগ করা যায়,—(i) প্রথমতঃ, তরলের তল-টান সম্পর্কিত বিভিন্ন পরীক্ষামূলক তথ্যাদি হইতে উহার সংকট তাপমাত্রা হিসাব করা যায়, (ii) দ্বিতীয়তঃ, এই

সমীকরণের সাহায্যে তরলের আণবিক ভর গণনা করা যায়, (iii) তৃতীয়তঃ, কোন তরল যুক্ত-অণু (associated) প্রকৃতির কিনা, তাহা এই সমীকরণের সাহায্যে নির্ধারণ করা যাইতে পারে, কারণ সাধারণতঃ এইরূপ মনে করা হয় যে, যুক্ত-অণু তরলের ক্ষেত্রে ইয়োটভোয়েস ধ্রুবক, K-এর মান 2·12 অপেক্ষা ভিন্ন।

তল-টান হইতে আণবিক ভর নির্ধারণ : র‍্যামজে ও শীল্ডস্ কর্তৃক প্রাপ্ত তল-টান সম্বন্ধীয় বিভিন্ন পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে উপরোক্ত সমীকরণটি প্রয়োগ করিয়া আণবিক ভর হিসাব করিবার পদ্ধতি নিয়ের উদাহরণটি হইতে সহজেই বুঝা যাইবে।

উদাহরণ 1. 10°C ও 55°C তাপমাত্রায় বেঞ্জিনের তল-টান যথাক্রমে 30.2 ও 28.2 ডাইন/সেন্টিমিটার এবং ঘনত্ব যথাক্রমে 0·890 ও 0 874। বেঞ্জিনের আণবিক ভর নির্ণয় কর।

T_1 তাপমাত্রায় তল-টান ও ঘনত্ব যথাক্রমে γ_1 ও d_1 এবং T_2 তাপমাত্রায় γ_2 ও d_2 ধরিয়া র‍্যামজে ও শীল্ডস্ সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যায় :

$$\gamma_1\left(\frac{M}{d_1}\right)^{\frac{2}{3}} = 2.12(T_c - T_1 - 6), \text{ এবং}$$

$$\gamma_2\left(\frac{M}{d_2}\right)^{\frac{2}{3}} = 2.12\,(T_c - T_2 - 6)$$

এই সমীকরণ দুইটির প্রথমটি হইতে দ্বিতীয়টি বিয়োগ করিয়া পাওয়া যায় :

$$\gamma_1\left(\frac{M}{d_1}\right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2\left(\frac{M}{d_2}\right)^{\frac{2}{3}} = 2.12\,(T_2 - T_1)$$

অর্থাৎ, $$M^{\frac{2}{3}}\left\{\gamma_1\left(\frac{1}{d_1}\right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2\left(\frac{1}{d_2}\right)^{\frac{2}{3}}\right\} = 2.12\,(T_2 - T_1)$$

অর্থাৎ, $$M = \left\{\frac{2.12\,(T_2 - T_1)}{\gamma_1\left(\frac{1}{d_1}\right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2\left(\frac{1}{d_2}\right)^{\frac{2}{3}}}\right\}^{\frac{3}{2}}$$

এই সমীকরণটিতে T_1, T_2, d_1, d_2 এবং γ_1 ও γ_2 রাশিগুলির মান বসাইয়া বেঞ্জিনের আণবিক ভর পাওয়া যায় 78·8 ; ইহা বেঞ্জিনের আণবিক ভরের তত্ত্বীয় মান 78-এর সহিত খুবই সামঞ্জস্যপূর্ণ।

প্যারাকর (Parachor) : তাপমাত্রার সহিত তল-টানের মান পরিবর্তন আরও অধিক সঙ্গতিপূর্ণভাবে প্রকাশ করা যায় নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে, যাহা ম্যাক্‌লাউড্ সমীকরণ (Mcleod Equation) নামে খ্যাত :

$$\gamma = k\,[D - d]^4 \qquad \ldots \qquad \ldots \quad (7.3)$$

ইহাতে D ও d হইল যথাক্রমে কোন তরল ও উহার বাষ্পের ঘনত্ব, γ তল-টান এবং k একটি ধ্রুবক রাশি, যাহাকে ম্যাক্‌লাউড্ ধ্রুবক (Mcleod Constant) বলা হয়। প্রত্যেক তরলের ম্যাক্‌লাউড্ ধ্রুবকের এক-একটি নিজস্ব মান আছে এবং

এই মান তাপমাত্রার উপরে নির্ভরশীল নহে। কোন পদার্থের আণবিক ভর M হইলে উহার প্যারাকর P নিম্নোক্ত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা হয়:

$$P = Mk^{\frac{1}{4}} = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D-d} \qquad \ldots \qquad (7.4)$$

অর্থাৎ, **কোন পদার্থের ম্যাক্লাউড ধ্রুবকের চতুর্থ ঘাত-মূল (fourth root) ও আণবিক ভরের গুণফলকে উহার প্যারাকর বলা হয়।**

পারমাণবিক ও সংগঠনী প্যারাকরসমূহ

পরমাণু	প্যারাকর	গঠন	প্যারাকর
কার্বন	4 8	দ্বি-বন্ধন	23·2
হাইড্রোজেন	17·1	ত্রি বন্ধন	46 6
অক্সিজেন	20·0	সেমিপোলার বন্ধন	1 6
অক্সিজেন (এষ্টারে)	60 0	বেঞ্জিন বলয়	6 1
ফ্লুয়োরিন	53·8	ন্যাপথালিন বলয়	12 2
ব্রোমিন	68·0	পঞ্চ-পরমাণুক বলয়	8·5
নাইট্রোজেন	12 5	অষ্ট-পরমাণুক বলয়	2·4

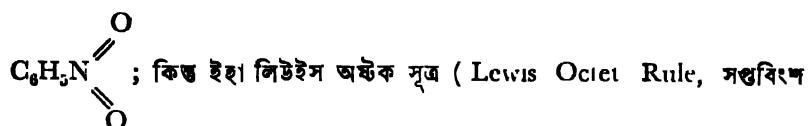
তরলের ঘনত্ব, D-এর তুলনায় যদি উহার বাষ্পের ঘনত্ব, d-এর মান নিতান্তই নগণ্য বলিয়া উল্লিখিত সমীকরণে হিসাব-বহির্ভূত রাখা হয়, তাহা হইলে সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যাইতে পারে:

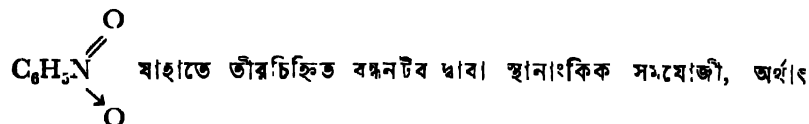
$$P = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D-d} = \gamma^{\frac{1}{4}}V \qquad \ldots \qquad (7.5)$$

এই সমীকরণে এক মোল পরিমাণ তরলের আয়তন, অর্থাৎ মোলার আয়তনকে V ধরা হইয়াছে। যে তাপমাত্রায় কোন তরলের তল-টানের মান একক, সেই তাপমাত্রায় তরলটির মোলার আয়তন উহার প্যারাকরের সমান হইবে। কাজেই, **যে বিশেষ অবস্থায় কোন তরলের তল-টানের মান একক, সেই অবস্থায় তরলটির মোলার আয়তন ও প্যারাকর অভিন্ন মনে করা যায়।** অতএব, বিভিন্ন তরলের প্যারাকরের মান তুলনা করিলে প্রকৃতপক্ষে একক তল-টান বিশিষ্ট অবস্থায় উহাদের মোলার আয়তনের তুলনা করা বুঝায়।

বিজ্ঞানী সাগডেন (Sugden) প্রমাণ করিয়াছেন যে, প্যারাকর মূলতঃ একটি সংযোগী ধর্ম (additive property), অর্থাৎ সংযোগ-পদ্ধতির বিভিন্নতা অনুযায়ী প্রত্যেক পরমাণুর প্যারাকরের এক-একটি নিজস্ব নির্দিষ্ট মান থাকে। যৌগের প্যারাকরের মান উপরোক্ত তালিকায় লিপিবদ্ধ করা হইয়াছে। যেহেতু দ্বি-বন্ধন, ত্রি-বন্ধন ও স্থানাংকিক সমযোগী (co-ordinate covalent) বন্ধনের প্যারাকরের

মান বিভিন্ন ও সুনির্দিষ্ট, অতএব কোন যৌগের প্যারাকরের মান নির্ণয় করিয়া যৌগটির একাধিক সম্ভবপর আণবিক সংকেতের মধ্যে কোন্‌টি উহার প্রকৃত সংকেত তাহা নির্ণয় করা যাইতে পারে। দৃষ্টান্তস্বরূপ, নাইট্রোবেঞ্জিনের প্যারাকর গণনা করা যাইতে পারে। নাইট্রোজেন পরমাণুর পঞ্চ-যোজ্যতার (pentavalency) প্রচলিত ধারণা অনুসারে নাইট্রোবেঞ্জিনের আণবিক সংকেত লেখা যাইতে পারে

$$C_6H_5N\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!/\!/\ O\\ \searrow\!\!\!\!\backslash\!\backslash\ O\end{matrix}$$

; কিন্তু ইহা লিউইস অষ্টক সূত্র (Lewis Octet Rule, সপ্তবিংশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) অনুসারে সম্ভবপর বলিয়া মনে করা যায় না, কারণ এইরূপ সংকেতে নাইট্রোজেনের চতুর্দিকে দশটি (অর্থাৎ, পাঁচ জোড়া) ইলেকট্রনের অস্তিত্ব স্বীকার করিতে হয়। কাজেই নাইট্রোবেঞ্জিনের অপর আণবিক সংকেত হইতে পারে

$$C_6H_5N\begin{matrix}/\!/\ O\\ \searrow\ O\end{matrix}$$

যাহাতে তীরচিহ্নিত বন্ধনটির দ্বারা স্থানাংকিক সমযোজী, অর্থাৎ অর্ধসমাবর্তক (semipolar) বন্ধন বুঝায় এবং নাইট্রোজেন পরমাণু হইতে প্রাপ্ত এক জোড়া ইলেকট্রন দ্বারাই এইরূপ বন্ধন গঠিত হইতে পারে। উল্লিখিত প্রথম আণবিক সংকেত হইতে নাইট্রোবেঞ্জিনের প্যারাকর হিসাব করিলে পাওয়া যায় 288 ৭ এবং দ্বিতীয় সংকেত হইতে পাওয়া যায় 264 1। বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা নাইট্রোবেঞ্জিনের প্যারাকর পাওয়া যায় 264.5, যাহা দ্বিতীয় আণবিক সংকেতটির সহিত যথেষ্ট সামঞ্জস্যপূর্ণ।

দ্রষ্টব্য : শিক্ষার্থিগণের লক্ষ্য রাখিতে হইবে যে প্যারাকর, আণবিক আয়তন, প্রভৃতি তাহাদের গৌরবময় দিনগুলি হইতে চিরনির্বাসিত হইয়াছে, এবং আধুনিক রসায়নবিদ্‌গণ এইরূপ বিভ্রান্তিকর পদ্ধতিগুলি আর ব্যবহারই করেন না। আধুনিক যুগে 'কামান ও বোমা' যেমন তীর-ধনুকের স্থান দখল করিয়াছে, তেমনই প্যারাকর, ইত্যাদির স্থান গ্রহণ করিয়াছে I R., N M. R., X-রশ্মি ইত্যাদি অধিকতর শক্তিশালী প্রক্রিয়া, কারণ ইহারা আরও নিশ্চিতভাবে গঠনগত প্রশ্নসমূহের সমাধান করিতে সক্ষম।

(১.৩) তরলের সান্দ্রতা
(Viscosity of Liquids)

সান্দ্রতার ধারণা : কোন তরল যখন প্রবাহিত হয়, তখন উহার প্রতিটি অংশ সন্নিহিত অপর অংশের পাশ দিয়া প্রবাহিত হইবার সময় অবশ্যই কিছুটা

বাধাপ্রাপ্ত হয় ; ইহা অনেকটা যেন দুইটি কঠিন পদার্থের মধ্যে পারস্পরিক ঘর্ষণ-জনিত বাধার অনুরূপ। কোন তরলের সান্দ্রতা **তরলটির আভ্যন্তরীণ ঘর্ষণের** পরিমাণ সূচিত করে এবং সান্দ্রতার মান দ্বারা তরলের প্রবাহের হার (rate of flow) নির্ণীত হয়। স্বভাবতঃই বুঝা যায়, মধু ও ঝোলা গুড়ের সান্দ্রতা জলের অপেক্ষা অধিক। সাধারণ ভাষায় মধুকে ঘন ও জলকে পাতলা বলা হয় ; এই ধর্মকে বিজ্ঞানের ভাষায় বলা হয় সান্দ্রতা।

নিম্নের 34নং চিত্রে প্রদর্শিত P সমতলের সংস্পর্শে প্রবহমান কোন তরলের অবস্থা হইতে সান্দ্রতা-বিষয়ক আঙ্গিক (qualitative) ও মাত্রিক (quantitative) ধারণা সহজেই করা যাইতে পারে। এই প্রবাহ-পদ্ধতিতে দুইটি গুরুত্বপূর্ণ বিষয় বিশেষভাবে লক্ষণীয়। প্রথমতঃ সমতলটির সহিত স্পর্শকভাবে (tangential) ক্রিয়মান ও তরলের প্রবাহমুখী একটি বল সমতলটির উপরে ক্রিয়া করিবে এবং সমতলটি স্থিরসংবদ্ধ না হইলে উহা প্রবাহ-পথ বরাবর চলিবার প্রবণতা লাভ করিবে। দ্বিতীয়তঃ, তরলের বিভিন্ন আনুভূমিক স্তরের মধ্যে প্রবাহ-পথের সমকোণে গতিবেগের একটি ঢাল (velocity gradient) সৃষ্টি হইবে ; অন্য কথায় বলা যায়, স্থিরসংবদ্ধ তল P-তে প্রবাহের গতিবেগ শূন্য (0), এবং প্রবাহ-পথের সমকোণে যতই ক্রমাগত অধিক উচ্চতায় যাওয়া যায়, ততই গতিবেগ ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায়। সহজ কথায়, তরলের প্রবাহের গতিবেগ উচ্চ স্তরে অধিক ও নিম্ন স্তরে কম হয়। স্বভাবতঃই P সমতলের উপরে স্পর্শকভাবে ক্রিয়মান বলের পরিমাণ ঐ তলের ক্ষেত্রফল ও গতিবেগের ঢালের উপরে নির্ভরশীল। **গতিবেগের ঢাল একক হইলে প্রতি একক ক্ষেত্রফলের উপর ক্রিয়ারত স্পর্শক-বলের (tangential force) পরিমাণকে বলা হয়, তরলের সান্দ্রতা-গুণাংক** (co-efficient of viscosity) অথবা কেবল সান্দ্রতা (viscosity), ইহা η চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়। বস্তুতঃ, যে কোন তরলের প্রবাহী-ধর্ম তাহার সান্দ্রতার দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয় ; সান্দ্রতার মান যত অধিক হয়, তরলের প্রবাহ-প্রবণতা তত কমে। সান্দ্রতা-সম্পর্কিত উল্লিখিত ধারণাটি উপরোক্ত স্থিরসংবদ্ধ নিশ্চল সমতলটির (P) অনুপস্থিতিতেও, অর্থাৎ বহমান তরলের অভ্যন্তরভাগের ক্ষেত্রেও সমভাবে প্রযোজ্য ; সুতরাং তরলের সান্দ্রতা নিম্নোক্ত সূত্রটির দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :

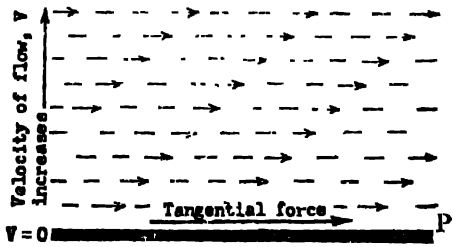



Fig 34

স্থিরতলের উপর প্রবাহী তরলের স্পর্শক সান্দ্রিক টান।

$$\therefore \text{ সান্দ্রতা-গুণাংক, } \eta = \frac{\text{স্পর্শক বল}}{\text{ক্ষেত্রফল} \times \text{গতিবেগের ঢাল}}$$

যেহেতু বলের একক হইল ডাইন, ক্ষেত্রফলের একক বর্গ-সেন্টিমিটার, $(cm)^2$ এবং গতিবেগের ঢালের একক সেন্টিমিটার/সেকেণ্ড-সেন্টিমিটার ; অর্থাৎ সেকেণ্ড$^{-1}$ অতএব সান্দ্রতার একক হইবে ডাইন-সেকেণ্ড/বর্গ সেন্টিমিটার ; $N.s/m^2$ (in S. I. units) ।

সান্দ্রতার এই এককে বলা হয় **পয়েস** (Poise) ; এই নামকরণ করা হইয়াছে বিজ্ঞানী পোয়াসিউল-এর (Poiseuille) নামানুসারে। কারণ, সর্বপ্রথম তিনিই কৈশিক নলের (capillaries) মধ্যে তরলের প্রবাহ সম্বন্ধে বিধিবদ্ধ গবেষণা করেন। পরীক্ষানলের সাধারণ তাপমাত্রায় জলের সান্দ্রতা প্রায় 1 সেন্টিপয়েস, আর গ্লিসারিনের প্রায় 800 সেন্টিপয়েস।

উপরোক্ত সংজ্ঞানুযায়ী সান্দ্রতার যে মান স্থিরীকৃত হয় তাহাকে বলা হয় পরম সান্দ্রতা (absolute viscosity) ; ইহাকে কখন-কখনো গতীয় সান্দ্রতা (dynamic viscosity)-ও বলে। শিল্পক্ষেত্রে অবশ্য সাধারণতঃ ব্যবহৃত হয় সৃত সান্দ্রতা (kinematic viscosity), যাহার পরিমাণ হইল পরম সান্দ্রতা/ঘনত্ব।

পরীক্ষার সাহায্যে সান্দ্রতা নির্ধারণ : তরলের সান্দ্রতা নিরূপণের সর্বাধিক প্রচলিত পদ্ধতি হইল, কোন নির্দিষ্ট দৈর্ঘ্যের কৈশিক নলের ভিতর দিয়া কোন নির্দিষ্ট আয়তন তরল প্রবাহিত হইতে যে সময় লাগে তাহা পরীক্ষার দ্বারা নির্ণয় করা এবং জ্ঞাত সান্দ্রতাবিশিষ্ট সমপরিমাণ অপর কোন তরলের অনুরূপ প্রবাহের সময়ের সহিত উহাকে তুলনা করা। এই উদ্দেশ্যে সচরাচর ব্যবহৃত যন্ত্র হইল 'অস্ওয়াল্ড ভিস্‌কোমিটার' (Ostwald Viscometer), যাহাকে কখন-কখনো ভিসকোসিমিটারও (Viscosimeter) বলা হয়। 35 নং চিত্রে এই যন্ত্রের একটি সাধারণ রূপ প্রদর্শিত হইল।

Fig. 35-
অসওয়াল্ড ভিসকোমিটার

পরীক্ষণীয় তরলের কোন নির্দিষ্ট জ্ঞাত আয়তন পরিমাণ একটি পিপেটের সাহায্যে ভিসকোমিটারের নিম্নাংশের B-গোলকে লওয়া হয় এবং পরীক্ষাকালে সর্বক্ষণ সমান তাপমাত্রা বজায় রাখিবার জন্য ভিসকোমিটারের গলা অবধি একটি থার্মো-স্টাট যন্ত্রে নিমজ্জিত রাখা হয়। অতঃপর B-গোলকের সহিত যুক্ত নলটির উপরের খোলা মুখে ধীরে ধীরে ফুঁ দিয়া তরলটিকে উপরের A গোলকে প্রবেশ করানো হয় এবং এখন এই অবস্থায় তরলটিকে মাধ্যাকর্ষণের প্রভাবে কৈশিক নলের ভিতর দিয়া নীচে প্রবাহিত হইতে

দেওয়া হয়। কৈশিক নলের গায়ে অঙ্কিত (Fig. 35) দুইটি নির্দিষ্ট দাগের মধ্যবর্তী ব্যবধান অতিক্রম করিতে তরল-তলের যে সময় লাগে তাহা এক বিশেষ ধরণের ঘড়ির (স্টপ ওয়াচ) সাহায্যে নির্ণয় করা হয়। অতঃপর জ্ঞাত সান্দ্রতা-বিশিষ্ট কোন তরলের (যেমন জলের) ক্ষেত্রে অনুরূপ প্রবাহের সময়ও স্থির করা হয়। এই পরীক্ষায় সর্বপ্রকার প্রয়োজনীয় সতর্কতা অবলম্বিত হইলে তরল দুটির পরম সান্দ্রতা উহাদের প্রবাহ-কাল ও ঘনত্বের গুণফলের সমানুপাতিক হয়,

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 d_1}{t_2 d_2} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (7.6)$$

এই সমীকরণটি হইতে পরীক্ষণীয় তরলটির সান্দ্রতা সহজেই হিসাব করিয়া পাওয়া যায়। ঘনত্বকে হিসাবের মধ্যে না ধরিয়া সমীকরণ হইতে সৃত সান্দ্রতার (Kinematic viscosity) মানও পাওয়া যাইতে পারে।

সান্দ্রতা-মানের গুরুত্ব (Vicosity Values and their importance) : তরলের অনেক ধর্ম উহার সান্দ্রতার মানের উপর নির্ভরশীল ; যেমন তরলের ভিতর দিয়া কোন কঠিন পদার্থের পতনের গতিবেগ, কোন ছিদ্রমুখ হইতে বা কোন নলের ভিতর দিয়া তরলের প্রবাহের হার, তরলের মধ্যে আবদ্ধ বুদবুদের ঊর্ধ্বগতি, তরলের অভ্যন্তরে কোন কঠিন পদার্থের যে-কোন প্রকার চলাচল, প্রভৃতি। অবশ্য এই সকল পদ্ধতির হার-ই কেবল তরলের সান্দ্রতা দ্বারা প্রভাবিত হয়, পদ্ধতির সাম্যাবস্থার উপর উহার কোনরূপ প্রভাব নাই, কারণ সান্দ্রতার সংজ্ঞা হইতেই বুঝা যায় যে, ইহা সময়ের পরিমাণ-ভিত্তিক একটি ধর্ম। কাজেই তরলের সান্দ্রতাকে হার-নির্দেশক ধর্ম (rate property) বলা হয় এবং এই ধর্ম-সম্পর্কিত পদ্ধতিকে **হার-নির্দেশক পদ্ধতি** (rate process) বলা হয়, সাম্যাবস্থা-নির্দেশক পদ্ধতি (equilibrium process) নহে।

সাধারণ তরল পদার্থগুলির সান্দ্রতার মান বিভিন্ন তরলের ক্ষেত্রে যথেষ্ট কম-বেশী হইয়া থাকে ; যেমন—মোটামুটি সাধারণ তাপমাত্রায় ইথারের সান্দ্রতা প্রায় 2 মিলিপয়েস এবং গ্লিসারিণের প্রায় 10 পয়েস। সাধারণ তাপমাত্রায় জলের সান্দ্রতা মোটামুটিভাবে 1 সেন্টিপয়েস ; আর তরল হিলিয়াম II (পৃষ্ঠা ৭৯) তরল পদার্থ হইলেও উহার সান্দ্রতা বিস্ময়করভাবে কম, জলের সান্দ্রতার কমপক্ষে দশ লক্ষ ভাগের এক ভাগ মাত্র।

সান্দ্রতার উপরে তাপমাত্রার প্রভাব : তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে-সঙ্গে তরলের সান্দ্রতা ক্রমশঃ হ্রাস পায়, অর্থাৎ উচ্চতর তাপমাত্রায় যে-কোন তরল অধিকতর অবাধ-প্রবাহী হইতে থাকে। তরলের এই আচরণ গ্যাসের আচরণের সম্পূর্ণ বিপরীত,—গ্যাসের সান্দ্রতা তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে-সঙ্গে ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। ইহাতে বুঝা

যায়, সান্দ্রতাধর্মের উৎপত্তির মূল কারণ-ই তরল ও গ্যাসের ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ বিভিন্ন। গ্যাসের ক্ষেত্রে, অণুসমূহের ইতস্ততঃ, লক্ষ্যহীন, যথেচ্ছ চলন-গতির (Kinetic motion) প্রভাবে বিভিন্ন গ্যাসীয় স্তরের মধ্যে ভরবেগের আদান-প্রদান (momentum transport) ঘটে এবং ইহাই গ্যাসীয় সান্দ্রতার উৎপত্তির মূল কারণ। তুলনামূলকভাবে বলা যায়, ইহা যেন সমান্তরাল পথে, অথচ অসমান গতিতে ধাবমান দুইটি ট্রেনের কামরা থেকে কতকগুলি লোকের এক ট্রেন হইতে অন্য ট্রেনে ইতস্ততঃ লাফালাফি করিবার মত ব্যাপার। এইরূপ পারস্পরিক ইতস্ততঃ স্থানবিনিময়ের ফলে নিঃসন্দেহে দ্রুততর ট্রেনটির গতিবেগ মন্থরগতি ট্রেনটির তুলনায় যথেষ্ট মন্দীভূত হইবে। এই তুলনামূলক চিত্রে, মনে করা যায় যে, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে লোকগুলি উত্তেজিত হইয়া আরও ঘন-ঘন স্থান পরিবর্তন করিবে এবং ইহার ফলে দ্রুতগতি ট্রেনটির গতিবেগ আরও বেশী মন্দীভূত হইবে। অনুরূপভাবে, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে গ্যাসীয় স্তরগুলির গতিমন্দন (retardation) বৃদ্ধি পায়, অর্থাৎ গ্যাসের সান্দ্রতা বাড়ে। পক্ষান্তরে, তরলের সান্দ্রতা উহার আভ্যন্তরীণ আসক্তি (internal cohesion) বা আন্তঃআণবিক আকর্ষণের (intermolecular attraction) হ্রাস-বৃদ্ধির উপরে নির্ভরশীল; কাজেই তাপমাত্রা বৃদ্ধি পাইলে তরলের সান্দ্রতা কমে। প্রকৃতির এইরূপ ব্যবস্থা বিশেষ মঙ্গলজনক; কারণ, জ্বরে দেহ উত্তপ্ত হইলে রক্ত চলাচল আরও সহজ ও অবাধ হওয়া বাঞ্ছনীয় এবং ইহা রক্তের সান্দ্রতা হ্রাস হওয়ার ফলেই সম্ভব হয়, যাহাতে হৃৎপিণ্ডের স্পন্দন বা যান্ত্রিক সংকোচন-প্রসারণ ক্রিয়ার উপরে অযথা অতিরিক্ত চাপ না পড়ে।

(১) আলোক সংক্রান্ত ধর্মাবলী
(Optical Properties)

(২.১) **আলোক-রশ্মির আবর্তন** (Optical Rotation): অনেক পদার্থ বিশেষতঃ কোন-কোন প্রাকৃতিক জৈব যৌগ, যথা শর্করা, অ্যাসিড, অ্যালকালয়েড (alkaloid), অ্যামিনো অ্যাসিড, ইত্যাদির একটি উল্লেখযোগ্য ধর্ম হইল, সমতল-পোলারাইজ্‌ড আলোকরশ্মি (plane polarised ray) এই সকল পদার্থের মাধ্যমে প্রবাহিত করিলে পোলারাইজেশন-সমতলটি (plane of polarisation) কোন নির্দিষ্ট কোণ্‌-পরিমাণ আবর্তিত হয়। এইরূপ যে-সকল পদার্থের প্রভাবে সমতল-পোলারাইজ্‌ড আলোকের পোলারাইজেশন-সমতল আবর্তিত হয়, তাহাদের **আলোক-সক্রিয়** (optically active) পদার্থ এবং এই ধর্মকে আলোকাবর্তন বলা হয়; যে-সকল পদার্থ পোলারাইজেশন সমতলকে দক্ষিণ দিকে আবর্তিত

করে তাহাদিগকে **দক্ষিণাবর্তী** (dextro-rotatory) পদার্থ, এবং যে-সকল পদার্থ সমতলটিকে বাম দিকে আবর্তিত করে তাহাদিগকে **বামাবর্তী** (laevo-rotatory) পদার্থ বলে।

সাধারণতঃ কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের আলোকের (যথা সোডিয়াম-আলোক) ক্ষেত্রে বিভিন্ন পদার্থের আপেক্ষিক আবর্তন তুলনা করা সুবিধাজনক। বিশুদ্ধ তরলের **আপেক্ষিক আবর্তন ক্ষমতা** (specific rotatory power) নিম্নোক্ত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা হয় :

$$[\alpha]_{D}^{t} = \frac{\alpha}{ld} \qquad \cdots \qquad (7.7)$$

এই সমীকরণে $[\alpha]_{D}^{t}$ হইল $t°C$ তাপমাত্রায় সোডিয়াম D-রেখার তরঙ্গদৈর্ঘ্যের ক্ষেত্রে তরলের আপেক্ষিক আবর্তন ক্ষমতা, l হইল তরলস্তম্ভের যে দৈর্ঘ্যকে আলোক অতিক্রম করে তাহার ডেসিমিটার এককে প্রকাশিত মান এবং d তরলের ঘনত্ব। আলোক-সক্রিয় পদার্থের দ্রবণের ক্ষেত্রে ঘনত্ব d-এর স্থলে দ্রবণের গাঢ়ত্ব c বসাইলে উল্লিখিত সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :

$$[\alpha]_{D}^{t} = \frac{\alpha}{lc} \ ; \quad [\alpha_M]_{D}^{t} = \frac{M}{100}\ [\alpha]_{D}^{t} \qquad \cdots \qquad (7.8)$$

এই সমীকরণে দ্রবণের গাঢ়তার মান c গ্রাম/ঘন সেন্টিমিটার এককে প্রকাশিত। 7.8 নং সমীকরণ দ্বারা পদার্থটির **আণবিক আবর্তন** (moleculer rotation) পাওয়া যায়। পোলারিমিটার (polarimeter) নামক যন্ত্রের সাহায্যে পদার্থের আলোক-সক্রিয়তা ধর্মের পরিমাপ করা যায়। এই যন্ত্রের গঠনপদ্ধতি ও কার্য-প্রণালী ফলিত ভৌত রসায়নের যে-কোন পাঠ্যপুস্তকে দ্রষ্টব্য। শর্করা, অ্যাল-কালয়েড, প্রভৃতি আলোক-সক্রিয় পদার্থের আলোক-সক্রিয়তা ধর্ম পরিমাপ করিয়া উহাদের দ্রুত ও সঠিক মাত্রিক বিশ্লেষণ (quantitative) করা সম্ভবপর। শর্করা শিল্পে এই উদ্দেশ্যে পোলারিমিটার যন্ত্র প্রায়শঃই ব্যবহৃত হইয়া থাকে।

আলোক-সক্রিয়তা ও রাসায়নিক গঠন (Optical Activity and Chemical Constitution) : জৈব যৌগের আলোক-সক্রিয়তা ধর্ম যে উহাদের কোন একপ্রকার অপ্রতিসমতার (asymmetry) ফল, তাহা বিখ্যাত ফরাসী বিজ্ঞানী লুই পাস্তুর-ই (Louis Pasteur) সর্বপ্রথম মোটামুটিভাবে নির্দেশ করিয়াছিলেন ; কিন্তু আলোক-সক্রিয়তার মূল কারণ সঠিকভাবে আবিষ্কারের কৃতিত্ব ভ্যাণ্ট হফ্ (Van't Hoff) ও ল্য বেল (Le Bel) নামক বিজ্ঞানীদ্বয়ের প্রাপ্য। ভ্যাণ্ট হফ্ এইরূপ মত প্রকাশ করেন যে, কার্বন-পরমাণুর চারটি যোজ্যতা একটি নিয়মিত

চতুস্তলকের (regular tetrahedron) চারটি শীর্ষবিন্দুর দিকে প্রসারিত থাকে, আর কার্বন-পরমাণুটি থাকে উহার কেন্দ্রে। কার্বনের সহিত যুক্ত চারটি মূলক-ই যদি পরস্পর সম্পূর্ণ বিভিন্ন হয়, তাহা হইলে কেন্দ্রীয় কার্বন-পরমাণুটিকে বলা হয় **অপ্রতিসম কার্বন-পরমাণু** (asymmetric carbon atom)। ত্রি-মাত্রিক নক্সার (spatial model) সাহায্যে সহজেই দেখানো যায় যে, এইরূপ ক্ষেত্রে অপ্রতিসম কেন্দ্রীয় কার্বন-পরমাণুটির চতুষ্পার্শে মূলক চারটিকে দুইটি বিভিন্নভাবে সাজানো যাইতে পারে ; ইহার ফলে দুইটি সমাবয়বী (isomeric) অণুর উৎপত্তি ঘটে, যাহাদের পারস্পরিক সম্পর্ক কোন বস্তুর সহিত উহার দর্পণ-প্রতিচ্ছবির (mirror image) সহিত তুলনীয়, এবং যাহাদিগকে কিছুতেই পরস্পরের উপরে সঠিকভাবে উপস্থাপিত (superimposed) করা যায় না। আমাদের দক্ষিণ বাহুর সহিত বাম বাহুর যে সম্পর্ক, উল্লিখিত অণু দুইটির মধ্যেও সেই একই সম্পর্ক ; দক্ষিণ বাহুকে যেমন কিছুতেই বাম বাহুর উপর সঠিকভাবে উপস্থাপিত করা যায় না, অর্থাৎ মহাশূন্যে (space) উভয়ে যেমন একই স্থান অধিকার করিতে পারে না, সমাবয়বী অণু দুইটিও ঠিক তেমনি পরস্পরের অবিকল দর্পণ-প্রতিবিম্ব এবং পরস্পরের উপরে উপস্থাপন-অযোগ্য (non-superimposable)। এই দুইটি প্রতিরূপ পদার্থের ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মাদি সর্বাংশে পরস্পরের অনুরূপ ; শুধু একমাত্র পার্থক্য এই যে, সামতলিক আলোকের তল (plane of polarisation) উহাদের একটির মাধ্যমে দক্ষিণ পার্শ্বে, এবং অপরটির মাধ্যমে বাম পার্শ্বে সমান কোণ পরিমাণ আবর্তিত হয়। এই মতবাদের সপক্ষে এইরূপ দেখা গিয়াছে যে, **যে-সকল জৈব যৌগে অন্ততঃ একটি অপ্রতিসম কার্বন-পরমাণু বর্তমান, তাহাদের সকলেরই দক্ষিণাবর্তী ও বামাবর্তী এই দুইটি বিভিন্ন রূপ আছে** ; অবশ্য আবর্তনের পরিমাণ তত্ত্বগত ভাবে হিসাব করিবার কোন উপায় অদ্যাবধি আবিষ্কৃত হয় নাই।

আণবিক অপ্রতিসমতা-উদ্ভূত এইরূপ আলোক-সক্রিয়তা ধর্ম কেবল যে কার্বন ঘটিত জৈব যৌগেই দেখা যায়, এমন নহে ; বহুযোজী (চার বা ততোধিক যোজ্যতা বিশিষ্ট) মৌল ঘটিত অপ্রতিসম আণবিক গঠন বিশিষ্ট সকল যৌগেই আলোক সক্রিয়তা ধর্ম লক্ষিত হয়। কোবাল্ট, প্লাটিনাম, সিলিকন, টিন, প্রভৃতি মৌলের বিভিন্ন আলোক সক্রিয় যৌগ প্রস্তুত করা সম্ভব হইয়াছে এবং উহাদের আণবিক গঠনে অপ্রতিসমতার অস্তিত্ব প্রতিপন্ন করা গিয়াছে।

জল, অ্যালকোহল, প্রভৃতি অনেক স্বচ্ছ পদার্থ যদিও সাধারণ বিচারে আলোক-সক্রিয় নহে, কিন্তু শক্তিশালী চৌম্বকক্ষেত্র মধ্যে রাখা হইলে ইহাদের মাধ্যমেও সামতলিক আলোকের তল আবর্তিত হয় ; এইরূপ পরাবর্তনকে বলা হয় চৌম্বকীয় পরাবর্তন (magnetic rotation)। বিজ্ঞানী পার্কিন (Perkin) প্রতিপন্ন করিয়াছেন যে, এইরূপ চৌম্বকীয় পরাবর্তন বহুলাংশেই পদার্থের একটি সংযোগী ধর্ম (additi\ e property)।

(২·২) আলোকের প্রতিসরণ (Refraction of Light) **:** যে কোন তরলের প্রতিসরণাংক (refractive index) তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল। কাজেই তাপনিরপেক্ষভাবে বিভিন্ন তরলের প্রতিসরণ ক্ষমতা পরিমাপ করিবার উদ্দেশ্যে 1810 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী লরেঞ্জ (Lorenz) ও লরেণ্ট্জ (Lorentz) পুরাপুরি তাত্ত্বিক যুক্তির উপর নির্ভর করিয়া **আপেক্ষিক প্রতিসরণ ধ্রুবক** (specific refraction constant), r এবং **মোলার প্রতিসরণ** (molar refraction), $R=Mr$, ঘটিত নিম্নলিখিত সমীকরণ দুইটিতে উপনীত হন :

$$r=\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\cdot\frac{1}{d} \qquad R=Mr=\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\cdot\frac{M}{d} \qquad (7\cdot9)$$

এই সমীকরণে μ হইল তরলের প্রতিসরণাংক এবং d ঘনত্ব।

বিভিন্ন তরলের আপেক্ষিক প্রতিসরণ ধ্রুবক (ঘন সেন্টিমিটার)

পদার্থ	$\frac{\mu-1}{d}$		$\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	
	তরল	গ্যাসীয়	তরল	গ্যাসীয়
জল	0·3101	0 3334	0 2068	0 2068
CS_2	0·4347	0 4977	0·2398	0 2405
$CHCl_3$	0·2694	0 3000	0 1796	0·1790

তাপমাত্রার মান একটি বিস্তৃত গণ্ডীর মধ্যে যথেষ্ট পরিবর্তিত হইলেও পূর্বোল্লিখিত সূত্র হইতে প্রাপ্ত যে কোন তরলের r এর মান সর্বদা একই, অর্থাৎ ধ্রুবক হয় এবং ইহা তরল ও গ্যাসীয় উভয় অবস্থায়ই সমভাবে প্রযোজ্য। বিজ্ঞানী ব্রিউলের (Brühl) পরীক্ষামূলক তথ্যের ভিত্তিতে প্রস্তুত উপরোক্ত তালিকাটি হইতে এই বিষয়গুলি সহজেই বুঝা যাইবে ; এই তালিকার তথ্যসমূহ সোডিয়াম D রেখার তরঙ্গদৈর্ঘ্যের আলোকের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

পারমাণবিক ও আণবিক প্রতিসরণ (Atomic and Moleculer Refraction) **:** উপরোক্ত সূত্রে দেখানো হইয়াছে যে, তরলের আপেক্ষিক প্রতিসরণ ধ্রুবক ও আণবিক ভরের গুণফলকে উহার **আণবিক** (বা মোলার) **প্রতিসরণ**(R) বলা হয়। বিজ্ঞানী ব্রিউল (Bruhl) রাসায়নিক বন্ধনের প্রকার ভেদের উপর নির্ভর করিয়া প্রত্যেকটি মৌল-পরমাণুর জন্য এক-একটি নিজস্ব নির্দিষ্ট r-এর মান নির্দেশ করেন এবং তাহার নাম দেন পারমাণবিক প্রতিসরণ (atomic refration)। তিনি ইহাও প্রতিপন্ন করেন যে, যে-কোন পদার্থের আণবিক প্রতিসরণ উহার সংগঠক পরমাণুসমূহের পারমাণবিক প্রতিসরণগুলির যোগফল এবং দ্বি-বন্ধন

প্রভৃতি বিভিন্ন সাংগঠনী বৈশিষ্ট্যাদি-জনিত প্রতিসরণের সমষ্টির সমান। কয়েকটি সাধারণ যৌলের পারমাণবিক প্রতিসরণের মান এইরূপ: হাইড্রোজেন (H), 1.051; হাইড্রক্সিল অক্সিজেন (O), 1.21; ইথারে সংবদ্ধ অক্সিজেন (O), 1.683; কিটোনে সংবদ্ধ অক্সিজেন (O), 2.287; দ্বি-বন্ধন, 1.709; (Cl), 5.998; কার্বন (C) 2.32 ইত্যাদি।

কোন যৌগের সংকেত ও আণবিক গঠন জানা থাকিলে উহার আণবিক প্রতিসরণের মান উল্লিখিত তালিকা হইতে হিসাব করিয়া পাওয়া যাইতে পারে এবং পরীক্ষালব্ধ মানের সহিত উহার তুলনা করা যায়। কোন কোন বিশেষ ধরণের রাসায়নিক বন্ধনের অস্তিত্ব নির্ধারণ করিবার জন্য ব্রিউল অনেক যৌগের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতি অবলম্বন করিয়াছিলেন। কিন্তু ইহা বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, এই পদ্ধতিতে প্রাপ্ত তথ্যাদি বিশেষ বিচার-বিবেচনার পরই গ্রহণ করিতে হইবে, কারণ আণবিক প্রতিসরণ ধর্মের সংযোগী প্রকৃতি সম্পূর্ণ সঠিক নহে। তদুপরি ইদানীং অবলোহিত বর্ণালী (infra-red spectrum), এন-এম-আর বর্ণালী (N. M. R, spectrum), প্রভৃতি আরও অনেক উন্নততর পদ্ধতি উদ্ভাবিত হইয়াছে।

(১.৩) আলোক শোষণ
(Absorption of Light)

সাধারণ বর্ণনা (General Description): কোন স্বচ্ছ মাধ্যমে আলোক-রশ্মি প্রবাহিত করিলে উহা মাধ্যমটির দ্বারা আংশিকভাবে শোষিত হয়। এইরূপ শোষণের পরিমাণ মাধ্যমের প্রকৃতি, আলোকের তরঙ্গ-দৈর্ঘ্য, ইত্যাদি বিভিন্ন বিষয়ের উপর নির্ভরশীল। দৃষ্টান্তস্বরূপ বলা যায়, রঙীন দ্রবণ দৃশ্য আলোকের (visible light) অংশবিশেষ শোষণ করে, এবং বস্তুত:পক্ষে, এইরূপ শোষণের ফলেই দ্রবণটি রঙীন দেখায়। অপরপক্ষে, বেঞ্জিন দৃশ্য আলোক শোষণে অক্ষম বলিয়াই উহা বর্ণহীন থাকে, কিন্তু উহা আলোকের অতিবেগুনী (ultra-violet) অংশ বিশেষভাবে শোষণ করে। আলোকের এই বর্ণালী-অঞ্চল (region of the spectrum) চাক্ষুষ করিবার অনুভূতি যদি মানুষের থাকিত, তাহা হইলে বেঞ্জিন অতিমাত্রায় রঙীন দেখাইত।

আলোক-শোষণের অন্তঃপ্রকৃতি (Mechanism of Light Absorption): স্বভাবতঃই মনে প্রশ্ন জাগে, শোষিত আলোকের কি পরিণতি ঘটে? আলোকের মূল প্রকৃতি-সম্বন্ধীয় এই তথ্যটি সর্বাগ্রে বুঝা প্রয়োজন যে, আলোক হইল অতিসূক্ষ্ম অগণিত শক্তি-কণিকা, বা কোয়ান্টামের (quantum) ধারা-প্রবাহ; এই শক্তিকণিকাগুলিকে আলোকের ক্ষেত্রে ফোটন্ (Photon) বলা হয়। ν কম্পনসংখ্যা (frequency)-বিশিষ্ট আলোকের প্রতি ফোটনের শক্তি $h\nu$;

অর্থাৎ কম্পনসংখ্যা যত বেশী, আলোকের প্রতি কোয়ান্টামে নিহিত শক্তির মানও তত অধিক। একটি স্বাভাবিক অণুর (যাহাকে অণুর **স্বাভাবিক অবস্থা** অর্থাৎ ground state বলে) দ্বারা শোষিত এক কোয়ান্টাম আলোক অণুটির নিজস্ব আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিমাণ বৃদ্ধি করে। বর্ণালী-বিশেষজ্ঞদের (spectroscopists) ভাষায় এই তথ্যটি এই ভাবে প্রকাশ করা হয় যে, আলোকের শক্তি কণিকা, বা কোয়ান্টাম শোষণের ফলে অণুগুলি **স্বাভাবিক অবস্থা** (ground state) হইতে **উত্তেজিত অবস্থায়** (excited state) উন্নীত হয়। এই উত্তেজনা তিন প্রকার হইতে পারে :

(i) ইলেকট্রনীয় উত্তেজনা (Electronic excitation)	অতিবেগুনী ও দৃশ্য বর্ণালী-অঞ্চলে শোষণের ক্ষেত্রে
(ii) কম্পন-ঘটিত উত্তেজনা (Vibrational excitation) ও (iii) ঘূর্ণন-জনিত উত্তেজনা (Rotational excitation)	অবলোহিত (infra red) বর্ণালী-অঞ্চলে শোষণের ক্ষেত্রে

ইলেকট্রন-ঘটিত উত্তেজনা সৃষ্টির জন্য সর্বাধিক পরিমাণ শক্তি আবশ্যক ; ইহা অপেক্ষা কম শক্তি দরকার কম্পন-জনিত উত্তেজনা সৃষ্টিতে এবং ঘূর্ণন-জনিত উত্তেজনায় সর্বাপেক্ষা কম শক্তির প্রয়োজন। দৃশ্য ও অতিবেগুনী আলোক শোষণের ফলে শুধু যে ইলেকট্রন-ঘটিত উত্তেজনা সৃষ্টি হয় তাহা নহে, অনেক ক্ষেত্রেই এই সঙ্গে কম্পন-জনিত ও ঘূর্ণন-জনিত উত্তেজনাও বৃদ্ধি পায়। অপরপক্ষে, অবলোহিত আলোক শোষণের ফলে কেবল কম্পন-জনিত ও ঘূর্ণন-জনিত উত্তেজনাই সৃষ্টি হয়, ইলেকট্রন-ঘটিত উত্তেজনা নহে, কারণ অবলোহিত আলোকের কোয়ান্টাম-শক্তির পরিমাণ এত কম যে, উহার শোষণে অণুর অভ্যন্তরে ইলেকট্রন-ঘটিত উত্তেজনা সৃষ্টি হইতে পারে না।

উত্তেজিত অণু স্বাভাবিক অণু অপেক্ষা স্বভাবতঃই অনেক বেশী সক্রিয়, এবং উহা বিভিন্ন ভৌত-প্রক্রিয়ায় পুনরায় স্বাভাবিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিতে পারে, অথবা অনুকূল অবস্থায় উহা রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করিতে পারে (আলোক-রসায়ন (Photochemistry) অধ্যায় দ্রষ্টব্য)। আমরা নিম্নে পদার্থের আলোক-শোষণ ধর্মের দুইটি গুরুত্বপূর্ণ প্রয়োগ-প্রণালী আলোচনা করিব।

(ক) আলোক-শোষণের সাহায্যে বিশ্লেষণ (Analysis by Light Absorption) : আলোক শোষণের সাহায্যে পদার্থের বিশ্লেষণ মূলতঃ 'বিয়ার-ল্যাম্বার্ট সূত্রের' ((Beer-Lambert Law) উপর নির্ভরশীল, যাহা নিম্নে আলোচিত

হইয়াছে। I_0 প্রাবল্য (intensity)-বিশিষ্ট আলোক-রশ্মি c গাঢ়ত্ব বিশিষ্ট দ্রবণের ভিতর দিয়া চালিত করিলে এবং দ্রবণের ভিতরে আলোকের পরিচলন-পথের দৈর্ঘ্য d হইলে, বহির্গত আলোক-রশ্মির প্রাবল্য আলোক শোষণের ফলে আপতিত রশ্মির প্রাবল্য অপেক্ষা কম হয়। বহির্গত রশ্মির প্রাবল্য যদি I ধরা যায়, তাহা হইলে উহার মান নিম্নোক্ত সূত্রের সাহায্যে পাওয়া যাইবে, যাহা 'বিয়ার-ল্যাম্বার্ট সূত্র' বা কেবল 'বিয়ার সূত্র' (Beer's Law) নামে পরিচিত :

$$I = I_0 e^{-\lambda c d} \quad \ldots \quad (7.10)$$

অর্থাৎ, $ln(I/I_0) = -\lambda c d$ ... (7.11)

এই সমীকরণে λ হইল একটি ধ্রুবক রাশি, বিভিন্ন দ্রবণের ক্ষেত্রে যাহার মান বিভিন্ন। উল্লিখিত 7.10 নং সমীকরণ হইতে বুঝা যায় যে, আলোক-শোষণের পরিমাণ দ্রবণের গাঢ়তার সমানুপাতিক নহে, অর্থাৎ দ্রবণের গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ করিলেই শোষণ দ্বিগুণ হয় না। প্রক্ষিপ্ত আলোকের (transmitted light) প্রাবল্য গাঢ়তার সূচক-অপেক্ষক হিসাবে (exponentially) পরিবর্তিত হয়, অর্থাৎ একই আধারে রক্ষিত কোন দ্রবণের গাঢ়তা সম-পরিমাণ বৃদ্ধি করিলে প্রক্ষিপ্ত আলোকের প্রাবল্য গুণোত্তর শ্রেণীর (geometric progression) হারে হ্রাস পায়। আবার, দ্রবণের গাঢ়তা অপরিবর্তিত রাখিয়া আধারের দৈর্ঘ্য বৃদ্ধি করিলেও প্রক্ষিপ্ত আলোকের প্রাবল্য ঐ একই প্রকার সূচক-অপেক্ষক হারে হ্রাস পায়। সূচক-মানের জটিলতা দূর করিবার জন্য বিয়ার সূত্রটিকে দশোত্তর লগারিদম-বিশিষ্ট আকারে (logarithm to the base 10) প্রকাশ করিলে এইরূপ দাঁড়ায় :

$$\log I_0/I = (\lambda/2.303)\, d.c \quad \ldots \quad (7.12)$$

এই সমীকরণে $\log (I_0/I)$-এর স্থলে O.D. (optical density, অর্থাৎ আলোক-ঘনত্ব) এবং $\lambda/2.303$-এর স্থলে (একটি ধ্রুবক রাশি) E লিখিলে বিয়ার সূত্রের সর্বাধিক সংক্ষিপ্ত রূপ পাওয়া যায় :

$$[O.D] = E\, d c \quad \ldots \quad (7.13)$$

দ্রবণের গাঢ়তা মোলার এককে প্রকাশ করিলে E-এর মানকে মোলার নিষ্প্রভতা-গুণাংক (molar Extinction Coefficient), বা মোলার শোষণ-ক্ষমতা (Molar Absorptivity) বলা হয়। এই সমীকরণ হইতে দেখা যাইতেছে যে, আলোক-ঘনত্ব (O.D.) দ্রবণের গাঢ়তার সমানুপাতিক। সুতরাং যে পদার্থ বিশ্লেষণ করিতে হইবে তাহার বিভিন্ন জ্ঞাত মাত্রার দ্রবণের আলোক-ঘনত্বের মান (O. D.) গাঢ়তার মান অনুযায়ী গ্রাফ কাগজে বিন্দুপাত করিলে (plotted) একটি প্রমাণ রেখা (calibration curve) পাওয়া যাইবে, যাহা 7.13 নং সমীকরণ অনুযায়ী গ্রাফের মূলবিন্দুগামী কোন সরলরেখা হইবে। কাজেই অজানা গাঢ়তার কোন দ্রবণের

আলোক-ঘনত্ব পরিমাপ করিলে ঐ দ্রবণের প্রমাণ রেখা হইতে অতি সহজেই দ্রবণটির গাঢ়তা জানা যাইতে পারে। কলরিমিটার-ঘটিত বিভিন্ন বিশ্লেষণ প্রণালীতে এই পদ্ধতি প্রায়শঃই ব্যবহৃত হইয়া থাকে।

দ্রষ্টব্য: O. D.-এর মান সর্বদাই ধনাত্মক (+) রাশি হয়, কারণ আলোক শোষিত হইলে I_0-এর মান I-এর মান অপেক্ষা বড় হইতেই হইবে। উদাহরণস্বরূপ, O. D.=1-এর অর্থ হইল যে বহির্গামী রশ্মির তীব্রতা (I) অন্তর্গামী রশ্মির তীব্রতা (I_0)-র এক দশমাংশ মাত্র।

(খ) শোষণ-বর্ণালী ও রাসায়নিক গঠন (Absorption Spectrum and Chemical Constitution): যে-কোন যৌগের শোষণ বর্ণালী (absorption spectrum) উহার রাসায়নিক গঠনের সহিত ঘনিষ্ঠ সম্পর্কযুক্ত। অবলোহিত বর্ণালী পর্যবেক্ষণের জন্য উন্নত ধরণের যন্ত্রপাতি আবিষ্কারের পূর্বে কোন পদার্থের সম্ভবপর একাধিক বিকল্প গঠনের মধ্যে কোন্‌টি উহার প্রকৃত গঠন, তাহা নির্ধারণের জন্য কেবল দৃশ্য ও অতিবেগুনী বর্ণালী ব্যবহার করা হইত। কিন্তু দৃশ্য ও অতিবেগুনী বর্ণালী-ভিত্তিক পদ্ধতি খুব একটা নির্ভরযোগ্য নহে; পক্ষান্তরে, অবলোহিত বর্ণালী পর্যবেক্ষণের সাহায্যে প্রাপ্ত তথ্যাদি যথেষ্ট নির্ভরযোগ্য। এইজন্য বর্তমানকালে বিভিন্ন জৈব যৌগের আণবিক গঠন সনাক্তীকরণ ও স্থিরীকরণের জন্য অবলোহিত বর্ণালী পর্যবেক্ষণ পদ্ধতি সমধিক প্রচলিত হইয়াছে।

অবলোহিত আলোক-শোষণ (Infra-red Absorption): জৈব-রসায়নবিদগণের আলোচ্য বিভিন্ন অণুর গঠনমূলক পরীক্ষা নিরীক্ষার জন্য অবলোহিত আলোক শোষণ পরিমাপক যন্ত্র (I. R. spectrometer) একটি অতি

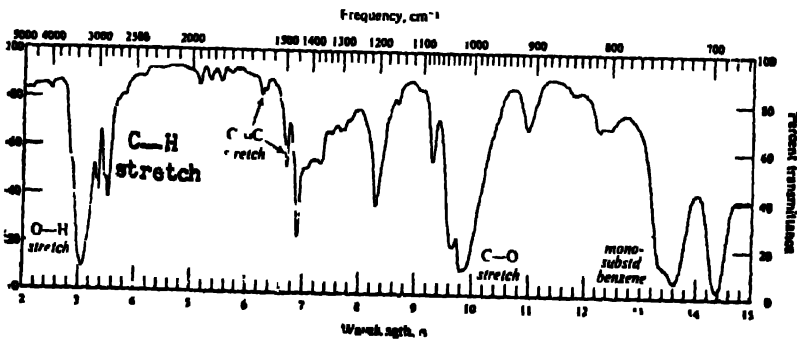



Fig 36. বেঞ্জাইল অ্যালকোহলের অবলোহিত বর্ণালী (I. R. spectrum)

প্রয়োজনীয় আবিষ্কার। ইহার সাহায্যে পর্যবেক্ষণের ফলাফল খুবই নির্ভরযোগ্য; নিঃসন্দেহে ইহার কারণ এই যে, অবলোহিত শোষণ সংক্রান্ত বিভিন্ন পরীক্ষালব্ধ

তথ্যের অতি সহজ ও সুনিশ্চিত ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে ; এই পদ্ধতিতে যে কোন জৈব অণুর শ্রেণী-নির্দেশক মূলক (functional group) এত সুনিশ্চিতভাবে নির্ধারণ করা যায় যে, অবলোহিত শোষণ রেখাকে (I. R. absorption curve : Fig. 36) জৈব যৌগের অঙ্গুলী ছাপ (finger print) বলা যাইতে পারে। জৈব অণু সনাক্তীকরণে অবলোহিত বর্ণালীর (I. R. spectra) ব্যবহার রসায়নাগারের দৈনন্দিন মামুলী কার্যে পরিণত হইয়াছে।

অবলোহিত রশ্মির শোষণে অণুর সংগঠক পরমাণু বা, পরমাণু জোট সমূহের আবর্তন ও কম্পন জনিত উত্তেজনা যৌথভাবে ক্রিয়া করে ; কিন্তু দৃশ্য ও অতিবেগুনী রশ্মির শোষণের ন্যায় অবলোহিত রশ্মির শোষণে সরাসরি ইলেকট্রন ঘটিত কোন উত্তেজনা ক্রিয়া করে না। এইজন্যই কোন যৌগের অবলোহিত বর্ণালী উহার গঠন বৈশিষ্ট্যের পরিচায়ক। প্রকৃতপক্ষে, অবলোহিত বর্ণালীর এক একটি নির্দিষ্ট স্থানে শোষণ শীর্ষ এক একটি নির্দিষ্ট পরমাণু জোটের অস্তিত্ব নির্দেশ করে ; যেমন, C=O পরমাণু জোটের জন্য সর্বাধিক শোষণ, অর্থাৎ শোষণ শীর্ষ (absorption peak) দেখা দেয় প্রায় 5.8μ (micron, মাইক্রন) স্থানে, OH মূলকের ক্ষেত্রে মোটামুটি-ভাবে 3.1μ-তে ইত্যাদি, এবং কোন নির্দিষ্ট মূলকের শোষণ শীর্ষের অবস্থান অণুতে অন্যান্য মূলকের উপস্থিতি দ্বারা নিতান্ত সামান্যই পরিবর্তিত হয়। সুতরাং কোন জটিল জৈব অণুতে কোন নির্দিষ্ট মূলকের উপস্থিতি অবলোহিত বর্ণালী পর্যবেক্ষণের সাহায্যে যথেষ্ট সঠিকভাবে সনাক্ত করা যায়। জৈব যৌগের অবলোহিত শোষণের পরিমাণ দুই অবস্থায় পরিমাপ করা যাইতে পারে,—কোন উপযুক্ত তরল মাধ্যমে যৌগটিকে দ্রবীভূত, অথবা অবদ্রবীভূত (in suspension) করিয়া।

(৩) বৈদ্যুতিক ধর্ম (Electrical Properties)

ডাইপোল ভ্রামক (Dipole Moment) : তুল্যাংক পরিমাণ ধনাত্মক ও ঋণাত্মক তড়িৎ আধান পরস্পর কিছু ব্যবধানে থাকিলে উহারা একটি ডাইপোল (dipole) গঠন করে বলা হয় ; এবং, স্থিরতড়িৎ বিজ্ঞানের সাধারণ সংজ্ঞা অনুসারে এই ডাইপোলের ডাইপোল ভ্রামকের (dipole moment) মান হইল el, যাহাতে প্রতিটি তড়িৎ আধানের মান e এবং উহাদের পরস্পরের ব্যবধান l। ডাইপোল ভ্রামক দুই প্রকারের হইতে পারে, (i) প্রভাবিত ডাইপোল ভ্রামক (iuduced dipole moment) এবং (ii) স্থায়ী ডাইপোল ভ্রামক (permanent dipole moment)। নিম্নে ইহাদের বিষয় আলোচিত হইল।

প্রভাবিত ডাইপোল-ভ্রামক (Induced Dipole Moment) : কোন পদার্থকে বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রের (electrical field) মধ্যে, যথা কণ্ডেন্সার (condenser)

যন্ত্রের দুইটি বিপরীত পাতের মধ্যে রাখিলে প্রত্যেকটি অণুর মধ্যে এক প্রকার বৈদ্যুতিক চাপশক্তি (stress) ক্রিয়া করে, যাহার ফলে অণুর অভ্যন্তরে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক তড়িৎ-আধান পৃথগীভূত হইবার প্রবণতা দেখা দেয়। অন্য কথায় বলা যায়, সাধারণ অবস্থায় যদিও অণুর অভ্যন্তরস্থ ধনতড়িৎ ও ঋণতড়িৎ-আধানের কেন্দ্রদ্বয় একই বিন্দুতে হইতে পারে, কিন্তু বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রের প্রভাবে তড়িৎ-আধানদ্বয় পরস্পর বিচ্ছিন্ন হইয়া পড়ে। সুতরাং বলা যায় বাহ্যিক বৈদ্যুতিক ক্ষেত্র পদার্থের অণুকে **সমাবর্তিত** (polarised) করে এবং এই সমাবর্তনকে প্রভাবিত সমাবর্তন (induced polarisation) অথবা বিকারিত সমাবর্তন (distortion polarisation) বলে। এইরূপ অবস্থায় অণুর মধ্যে কোন নির্দিষ্ট মানের **প্রভাবিত** ডাইপোল-ভ্রামক (induced dipole moment) সৃষ্টি হয়, যদিও স্বাভাবিক অবস্থায় অণুটির ডাইপোল-ভ্রামকের মান শূন্য (0)।

ডাইপোল-ভ্রামক (Dipole Moment): উপরের আলোচনায় ধরিয়া লওয়া হইয়াছে যে, স্বাভাবিক অবস্থায় অণুটির কোনরূপ ডাইপোল ভ্রামক নাই এবং বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রটির উপস্থিতির ফলেই অণুটিতে ডাইপোল-ভ্রামক প্রভাবিত হইয়াছে। কিন্তু কোন কোন ক্ষেত্রে লক্ষ্য করা যায় যে, আণবিক গঠন-বৈশিষ্ট্যের জন্য স্বাভাবিক অবস্থায়ই অনেক অণুর ডাইপোল-ভ্রামকের কোন নিজস্ব স্থায়ী মান থাকে ; দৃষ্টান্তস্বরূপ, H : Cl অণুর উদাহরণ আলোচনা করা যাক। আমরা জানি, হাইড্রোজেন ও ক্লোরিন পরমাণুদ্বয় এক জোড়া ইলেকট্রন-দ্বারা সমযোজী বন্ধনে (covalent bond) পরস্পর যুক্ত। কিন্তু এই ইলেকট্রন-জোড়া অণুটির ঠিক মধ্যস্থলে অবস্থিত নহে, ইহা হাইড্রোজেন-পরমাণু অপেক্ষা ক্লোরিন পরমাণুর অধিকতর নিকটবর্তী হইবে, কারণ হাইড্রোজেনের তুলনায় ক্লোরিন অধিকতর ঋণ-তড়িৎমুখী (electronegative), অর্থাৎ ইলেকট্রন-আকর্ষণকারী (electron-attracting)। ইহার ফলে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের অণুতে একটি **স্থায়ী** (permanent) ডাইপোল-ভ্রামক সৃষ্টি হইবে ; অবশ্য বহিঃস্থ কোন তড়িৎক্ষেত্রের প্রভাবে অণুটিতে ইহা ব্যতীত আরও অধিক ডাইপোল-ভ্রামক **প্রভাবিত** হইতে পারে। যাহাই হউক, মোট সমাবর্তনের এই স্থায়ী অংশটিকে বলা হয় বিন্যাস-ভিত্তিক সমাবর্তন (orientation polarisation) এবং অণুমধ্যস্থ **স্থায়ী** বৈদ্যুতিক ভ্রামককে বলে অণুটির ডাইপোল ভ্রামক μ। সুতরাং ডাইপোল ভ্রামকের **সংজ্ঞা** হইল : কোন অণুর অভ্যন্তরে ইলেকট্রনের স্থায়ী বিচ্যুতির (drift) ফলে যে বৈদ্যুতিক ভ্রামকের সৃষ্টি হয়, তাহাই এই অণুর ডাইপোল ভ্রামক। ইহার মান el, যেখানে e হইল অণুর অভ্যন্তরে মোট ধনাত্মক বা ঋণাত্মক তড়িৎ আধান, যাহারা পরস্পর l ব্যবধানে বিচ্ছিন্ন হইয়াছে।

ডাইপোল ভ্রামক, $\mu = el$ ... ... (7.14)

ডাইপোল-ভ্রামক ও আণবিক গঠন (Dipole Moment and Molecular Structure) : ডাইপোল ভ্রামকের মান নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতি আছে, অবশ্য এখানে তাহা আলোচনা করা হইবে না। নিম্নে প্রদত্ত তালিকাতে কয়েকটি যৌগের ডাইপোল ভ্রামকের মান লিপিবদ্ধ করা হইল। যে সকল যৌগের ডাইপোল ভ্রামকের মান শূন্য (0) বা শূন্যের খুব কাছাকাছি, তাহাদিগকে বলা হয় **অসমাবর্তক** (Nonpolar) যৌগ, এবং যাহাদের মোটামুটি যথেষ্ট মানের ডাইপোল ভ্রামক থাকে তাহাদের বলা হয় **সমাবর্তক** (Polar) যৌগ।

ডাইপোল-ভ্রামক

অজৈব যৌগ	ডাইপোল-ভ্রামক	জৈব যৌগ	ডাইপোল-ভ্রামক
H_2, N_2, Cl_2, Br_2	0	মিথেন, ইথেন	0
CO_2, I, CS_2, $SnCl_4$		ইথিলীন, অ্যাসিটিলিন	0
HCl	1·03D*	কার্বন টেট্রাক্লোরাইড	0
HBr	0·78	বেঞ্জিন, ন্যাপথালিন	0
HI	0·38	মিথাইল ক্লোরাইড	1·86D
H_2O	1 84	মিথাইল ব্রোমাইড	1·78
H_2S	1 10D	অ্যালকোহল সমূহ	1·7D
CO	0 10	ইথার সমূহ	1·15
NH_3	1·46	কিটোন সমূহ	2·7
SO_2	1·6	ক্লোরোবেঞ্জিন	1 73
PH_3	0·56	নাইট্রোবেঞ্জিন	4·23
H_2O_2	2·1	বেঞ্জোনাইট্রাইল	4 37

* লক্ষ্য করিতে হইবে যে, ডাইপোল-ভ্রামকের মান দেওয়া হইয়াছে D, অর্থাৎ ডিবাই (Debye) এককে, যাহা 10^{-18} স্থিরতড়িৎ এককের সমান। এই মানই সঠিক পর্যায়ের, কারণ ইলেকট্রনের তড়িৎ আধান 10^{-10} স্থিরতড়িৎ এককে এবং আন্তঃ-পারমাণবিক দূরত্ব সাধারণতঃ 10^{-8} সেন্টিমিটার পর্যায়ে থাকে, অতএব, ডাইপোল-ভ্রামকের মান, যাহা উহাদের গুণফল মাত্র, ডিবাই একক পর্যায়ে সঠিকভাবে প্রকাশিত হয়।

আণবিক প্রতিসমতা (moleculer symmetry) বা সংগঠক পরমাণুগুলির ঋণতড়িৎমুখীনতা (electronegativity) বিচার করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, কার্বন ডাইসালফাইড বা কার্বন ডাইঅক্সাইড বা কার্বন টেট্রাক্লোরাইড অণু অসমাবর্তক প্রকৃতির এবং এই কারণেই উল্লিখিত তালিকা হইতে দেখা যায় যে, ইহাদের ডাইপোল-ভ্রামকের মান শূন্য (0)। কিন্তু লক্ষণীয় যে, জলের ডাইপোল-ভ্রামকের মান শূন্য (0) নহে ; ইহাতে বুঝা যায় যে, জলের সংগঠক পরমাণু তিনটি সমরেখ (collinear) নহে। প্রকৃতপক্ষে, অন্যান্য ভৌত পদ্ধতির দ্বারা প্রমাণিত হইয়াছে, যে, জলের অণুর সংগঠক পরমাণু তিনটি একটি ত্রিভুজের তিনটি শীর্ষবিন্দুতে অবস্থান করে

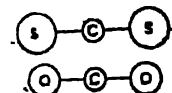



Fig. 37—CS_2, CO_2 এবং H_2O অণুসমূহের আকার

এবং OH বন্ধন দুইটির মধ্যে পারস্পরিক কোণের পরিমাণ প্রায় 104° (Fig. 37)। এই একই তথ্য H_2S অণুর ক্ষেত্রেও প্রযোজ্য। বস্তুতঃপক্ষে, বিভিন্ন অণুর আণবিক গঠন-বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করিয়া দেখা গিয়াছে যে, AX_2 ধরণের ত্রি-পরমাণুক অণুর গঠন সরলরৈখিক ধরণের হয়, যদি A পরমাণুটির কোন ইলেকট্রন জোড়া অবণ্টিত (unshared) অবস্থায় না থাকে ; এবং যদি অণুটিতে কোন অবণ্টিত ইলেকট্রনের জোড়ার অস্তিত্ব থাকে তাহা হইলে অণুটি ত্রিভুজাকৃতি হয়। অ্যামোনিয়া অণুর (NH_3) ডাইপোল-ভ্রামকের মান যথেষ্ট বেশী, অর্থাৎ নাইট্রোজেনকে কেন্দ্রে রাখিয়া অপর তিনটি হাইড্রোজেন পরমাণু ত্রিভুজের আকারে সাজানো নাই ; বস্তুতঃ অ্যামোনিয়ার আণবিক গঠন চতুস্তলকের (tetrahedron) মত, নাইট্রোজেন পরমাণু থাকে চতুস্তলকের কেন্দ্রবিন্দুতে, আর হাইড্রোজেন পরমাণু তিনটি তিনটি শীর্ষবিন্দুতে অবস্থান করে ও চতুর্থ শীর্ষবিন্দুটি ফাঁকা, অর্থাৎ পরমাণুবিহীন থাকে।

(৪) তাপীয় ধর্ম (Thermal Properties)

(৪.১) **বাষ্পীভবনের তাপ ও ট্রাউটনের সূত্র** (Heat of Vaporization and Trouton's Law) : বিজ্ঞানী ট্রাউটন (Trouton) তরল পদার্থের বাষ্পীভবনের তাপ ও উহার স্ফুটনাংকের মধ্যে একটি গুরুত্বপূর্ণ পারস্পরিক সম্পর্ক লক্ষ্য করেন, যাহা **ট্রাউটনের সূত্র** (Trouton's Law) নামে খ্যাত। এই সূত্রটি নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায় :

$$\text{ট্রাউটনের সূত্র :} \quad \frac{L}{T_b} \simeq 21 \quad \ldots \quad \ldots \quad (7.15)$$

ইহাতে T_b হইল চরম তাপমাত্রায় প্রকাশিত তরলের স্ফুটনাংক এবং L হইল 1 মোল পরিমাণ তরলের বাষ্পীভবন-তাপ। অন্য কথায় বলা যাইতে পারে, তরলের মোলার বাষ্পীভবন-তাপ উহার পরম স্ফুটনাংকের সমানুপাতিক। তাপীয় গতি-বিদ্যা (Thermodynamics) শীর্ষক অধ্যায়ে বলা হইয়াছে যে, কোন পদার্থ-দ্বারা পরাবর্ত্যভাবে (reversibly) তাপ শোষিত হইলে, শোষিত তাপের পরিমাণকে শোষণ-তাপমাত্রা দ্বারা ভাগ করিয়া প্রাপ্ত ভাগফলকে বলা হয় **এনট্রপি** (entropy), অর্থাৎ, এনট্রপি = তাপ/তাপমাত্রা। অতএব, ট্রাউটনের সূত্রটিকে তাপীয় গতিবিদ্যার ভাষায় এইভাবে প্রকাশ করা যায় : **সকল তরল পদার্থের বাষ্পী-ভবনের এনট্রপি-বৃদ্ধির মান প্রায় সমান।**

তরলের বাষ্পীভবন-তাপ ও স্ফুটনাংকের এই সূত্রটি মুক্ত-অণু (unassociated) প্রকৃতির তরলের ক্ষেত্রে যথেষ্ট সঠিকভাবে খাটে, কিন্তু জল, অ্যালকোহল, অ্যাসিড

প্রভৃতি যুক্ত-অণু (associated) তরলের ক্ষেত্রে উহা বিশেষ সঙ্গতিপূর্ণ হয় না; নিম্নে প্রদত্ত তালিকা হইতে ইহা সুস্পষ্টভাবে বুঝা যায়। তাপীয় গতিবিদ্যার ভিত্তিতে ক্লাউসিয়ুস-ক্লাপেরন সূত্র (Clausius-Clapeyron Equation) হইতে কিছু কিছু প্রমাণ-বিহীন অনুমানের ভিত্তিতে ট্রাউটন সূত্রটি প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে।

কয়েকটি তরলের ক্ষেত্রে ট্রাউটন সূত্র

তরল	মোলার লীন তাপ, L	স্ফুটনাংক, T_b	ট্রাউটন ধ্রুবক, L/T_b
হিলিয়াম	22	4·2°K	5·2
হাইড্রোজেন	216	20·4	10·6
অক্সিজেন	1630	90·1	18·0
মিথেন	1951	108	18·0
হেক্সেন	6995	342	20·0
কার্বন টেট্রাক্লোরাইড	7140	350	20·4
বেঞ্জিন	7497	353	21·2
অ্যাসিটোন	7238	330	21·9
জল	9700	373	26·0
ইথাইল অ্যালকোহল	9448	351	26·9
ইথিলীন গ্লাইকল	11760	470	25·1
অ্যাসেটিক অ্যাসিড	5787	391	14·8

(৪·২) স্ফুটনাংক ও সংকট তাপমাত্রা (Boiling Point and Critical Temperature): তাপমাত্রার মান চরম স্কেলে (absolute scale) প্রকাশ

স্ফুটনাংক ও সংকট তাপমাত্রা (গুল্ডবার্গ সূত্র)

পদার্থ	স্ফুটনাংক, °K	সংকট তাপমাত্রা, °K	T_b/T_c
হাইড্রোজেন	20·4	33·2	0·614
অক্সিজেন	90	154·3	0·583
SO_2	263	430·2	0·611
H_2O	373	647·3	0·576
বেঞ্জিন	353	561	0·629
অক্টেন	398·5	569·2	0·70
ডেকেন	446	603	0·661
মিথাইল অ্যালকোহল	339	513	0·662
অক্টাইল অ্যালকোহল	468·5	658·5	0·712

করিলে দেখা যায়, সকল তরলেই স্ফুটনাংকের মান উহাদের সংকট তাপমাত্রার মানের প্রায় দুই-তৃতীয়াংশ হয়; অর্থাৎ, স্ফুটনাংক-তাপমাত্রার অবস্থায় সকল তরলই মোটামুটিভাবে অনুরূপ (পৃঃ ৭৩) তাপীয় অবস্থায় থাকে বলা যাইতে পারে। এই তথ্যটি প্রথম লক্ষ্য করেন বিজ্ঞানী গুল্ডবার্গ (Guldberg, 1910) এবং ইহাকে অনেক সময় 'গুল্ডবার্গ সূত্র' (Guldberg's Rule) বলা হয়। এই

সম্পর্কটি অবশ্য কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে খাটে, কারণ সাধারণতঃ দেখা যায়, T_b/T_c-র পরীক্ষালব্ধ মান 0.60 হইতে 0.70-এর মধ্যে সীমাবদ্ধ থাকে, সঠিকভাবে 0.67 (=2/3) হয় না। কয়েকটি তরলের স্ফুটনাংক ও সংকট তাপমাত্রা এবং উহাদের অনুপাত উপরের তালিকায় দেওয়া হইল।

প্রশ্নমালা

1. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ—(a) সহগামী কিম্বা সমাবর্তী ধর্ম (colligative properties), (*b*) অপ্রতিসম কার্বন-পরমাণু (asymmetric carbon atom), (*c*) কপ্-সূত্র (Kopp's Law), (*d*) প্যারাকর (Parachor), (*e*) তল-শক্তি (Surface energy).

2. তল-টান (surface tension) সম্বন্ধীয় পরীক্ষার ফলাফল হইতে সংকট বিন্দু ও আণবিক ভর কিভাবে নির্ধারণ করা হয় ?

3. সংজ্ঞা লিখ—(*a*) আপেক্ষিক প্রতিসরণ (specific refraction), (*b*) আপেক্ষিক আবর্তন (specific rotation), (*c*) পারমাণবিক প্রতিসরণ (atomic refraction)।

4. কোন পদার্থের শোষণ-বর্ণালী (absorption spectrum) হইতে কিরূপে উহার রাসায়নিক গঠনের আভাস পাওয়া যায় ?

5. উদাহরণ সহ ব্যাখ্যা কর : অসমাবর্তক অণু (non-polar molecules), সমাবর্তক অণু (polar molecules), ডাইপোল-ভ্রামক (dipole moment), এবং বিন্যাস-ভিত্তিক সমাবর্তন (orientation polarisation)। ডাইপোল-ভ্রামকের সচরাচর ব্যবহৃত একক কি, এবং ইহার উৎপত্তির তাত্ত্বিক কারণ ব্যাখ্যা কর।

6. অবস্থাগত ও পরিমাণগত ধর্ম (intensive and extensive properties) বলিতে কি বুঝায় ? নিম্নলিখিত ধর্মগুলির পরিপ্রেক্ষিতে বিষয়টি বিশেষভাবে আলোচনা কর—তল-টান (surface tension), সান্দ্রতা (viscosity), তল-শক্তি (surface energy), চাপ (pressure), আয়তন (volume) ও ডাইপোল-ভ্রামক (dipole moment)।

7. এই অধ্যায়ে আলোচিত যাবতীয় ধর্মাবলীর এককসমূহ উল্লেখ কর এবং জলের ক্ষেত্রে উহাদের মান লিখ।

8. 15°C তাপমাত্রায় মিথাইল অ্যালকোহলের ঘনত্ব প্রতি ঘন-সেন্টিমিটারে 0.796 গ্রাম এবং প্রতিসরণাংক 1.331 হইলে উহার মোলার প্রতিসরণের মান গণনা কর। ১৩০ নং পৃষ্ঠায় প্রদত্ত পারমাণবিক প্রতিসরণের তালিকা হইতে প্রাপ্ত মানের সহিত এই মানের তুলনা কর। [8.23]

9. HBr অণুর বন্ধন-দৈর্ঘ্য 1.42 অ্যাঙস্ট্রম একক। যদি যৌগটি পুরো-পুরিভাবে আয়নায়িত অবস্থায় থাকে তাহা হইলে উহার ডাইপোল-ভ্রামকের মান কত হইবে গণনা কর (ইলেকট্রনের তড়িৎ-আধানের মান ১নং পৃষ্ঠার বিপরীত দিকের ছকে প্রদত্ত রহিয়াছে)। [6.821 D]

দ্বিতীয় বিভাগ : তাপগতিবিজ্ঞান ও সাম্যাবস্থা

Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu. (The energy of the universe remains constant. The entropy of the universe tends towards a maximum).

—R. J. E. Clausius

উপরোক্ত উদ্ধৃতি : "বিশ্বব্রহ্মাণ্ডের শক্তির পরিমাণ চিরস্থির। এনট্রপির পরিমাণ চরমের দিকে চিরবর্দ্ধমান"—ইহাই তাপগতি বিজ্ঞানের মূল ভিত্তি।

অষ্টম অধ্যায়

তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্র
(The First Law of Thermodynamics)

তাপগতিবিজ্ঞানের পরিধি (Scope of Thermodynamics) : শক্তির কোন-না-কোন রূপান্তরের ফলেই যাবতীয় প্রাকৃতিক ঘটনাবলী সংঘটিত হইয়া থাকে। শক্তির নানা প্রকার-ভেদ লক্ষিত হয় ; যেমন—যান্ত্রিক শক্তি, তড়িৎ-শক্তি, তাপ-শক্তি, বিকীরণ শক্তি, প্রভৃতি। উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থায় এই বিভিন্ন প্রকার শক্তির মধ্যে পারস্পরিক রূপান্তর ঘটিতে পারে। সকল প্রকার শক্তির মধ্যে তাপ-শক্তির বিশেষত্ব হইল এই যে, শক্তির অন্যান্য সকল রূপই অন্তিম বিচারে শেষ পর্যন্ত তাপ-শক্তিতে রূপান্তরিত হইতে চেষ্টা করে।

বিভিন্ন প্রকার শক্তির পারস্পরিক রূপান্তর-ক্রিয়ার নিয়ামক সূত্রাদি নির্দ্ধারণ এবং সেই সকল সূত্রের সাহায্যে পদার্থের বিভিন্ন ধর্মের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক নির্ণয় করাই তাপগতিবিজ্ঞানের মূল উদ্দেশ্য। বিভিন্ন ইন্দ্রিয়গ্রাহ্য (macroscopic) সিস্টেম, অর্থাৎ বহুসংখ্যক অণুর একত্র সমাবেশে গঠিত অপেক্ষাকৃত বৃহদাকার সিস্টেমসমূহের আচরণ সম্পর্কে আমাদের দৈনন্দিন সাধারণ অভিজ্ঞতাই তাপগতি বিজ্ঞানের সূত্রাদির মূল ভিত্তি, এবং সেই কারণেই লক্ষ্য করা যায়, এই সূত্রগুলি সর্বক্ষেত্রে সম্যক ও সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে। আমাদের যাবতীয় অভিজ্ঞতাই অপেক্ষাকৃত অধিক-পরিমাণগত, অর্থাৎ অতি সূক্ষ্ম ইন্দ্রিয়-অগোচর আণবিক স্তর অপেক্ষা বহুগুণ স্থূল পদার্থঘটিত ; সুতরাং তাপগতিবিজ্ঞানের সমূহ সিদ্ধান্তই পদার্থের আণবিক গঠন-সম্পর্কিত কোন বিশেষ প্রকল্পের উপর নির্ভরশীল নহে। উপরন্তু, বিভিন্ন প্রকার পদার্থিক রূপান্তর-ক্রিয়া-সংঘটনের প্রয়োজনীয় সময়কাল তাপগতিবিজ্ঞানের বিচার্য বিষয় নহে ; কাজেই বিক্রিয়ার

গতিতত্ত্ব (reaction kinetics), পরিব্যাপন (diffusion) ইত্যাদি হার-পদ্ধতি-সমূহের (rate processes) আলোচনায় ইহার বিশেষ কোন প্রয়োগ নাই।

তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্র (The First Law of Thermodynamics) : তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্রটি প্রকৃতপক্ষে শক্তির নিত্যতা বা অবিনশ্বরতা সূত্রটির (Law of Conservation of Energy) সহিত অভিন্ন। এই সূত্রটিকে বহু বিভিন্ন সংজ্ঞায় প্রকাশ করা যায়, যাহাদের সকলেরই মূল বক্তব্য হইল, শক্তি শাশ্বত, তাহার উৎপত্তি বা বিনাশ নাই,—শক্তির কেবল রূপান্তর ঘটিতে পারে মাত্র। সুতরাং সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করা যায় : **কোন নির্দিষ্ট সিস্টেমে নিহিত শক্তির মোট পরিমাণ সর্বদা অপরিবর্তনীয় ও ধ্রুবক থাকে; যে-কোন পরিবর্তনে কোন এক প্রকার শক্তি লুপ্ত হইলে তুল্যাংক পরিমাণ অপর কোন এক প্রকার শক্তির অবশ্যই উদ্ভব হইবে।**

শক্তির এই অবিনশ্বরতা সূত্রটি অধুনা একটি অবিসংবাদিত শাশ্বত সত্যরূপে প্রতিপন্ন হইলেও বিজ্ঞানের অগ্রগতির প্রাথমিক স্তরে ইহা অনেক বিভ্রান্তি ও বিতর্কের ভিতর দিয়া অতি ধীরে ধীরে সার্বজনীন স্বীকৃতি লাভ করিয়াছিল। প্রকৃতপক্ষে, তাপগতিবিজ্ঞানের দ্বিতীয় সূত্রটি অপেক্ষা প্রথম সূত্রটিই অপেক্ষাকৃত অধিক বিরোধিতার সম্মুখীন হইয়াছিল এবং **'নিয়ত চলমান যন্ত্র'** (perpetual motion machine) উদ্ভাবনের এমন সব নিষ্ফল চেষ্টা তৎকালে করা হইয়াছিল যাহা কোনরূপ জ্বালানী ব্যতিরেকেই নিরবধিকাল কার্য সম্পাদন করিতে পারিবে। 1842 খৃষ্টাব্দে বিজ্ঞানী মায়ার (Mayer) এই সূত্রটিকে সর্বপ্রথম সুনির্দিষ্ট ও স্পষ্টভাবে প্রকাশ করেন এবং তাপ-শক্তি ও যান্ত্রিক শক্তির পারস্পরিক সম্পর্ক বিষয়ে বিজ্ঞানী জুলের (Joule) ধ্রুপদী গবেষণার (1845) পরে 1847 খৃষ্টাব্দে বিজ্ঞানী হেলমহোলৎজ (Helmholtz) চূড়ান্তরূপে এই সূত্রটিকে একটি সাধারণ স্বতঃসিদ্ধ ভিত্তির উপরে প্রতিষ্ঠিত করেন।

আইনস্টাইন (Einstein) প্রমাণ করেন যে, পদার্থ ও শক্তি পরস্পর তুল্য (equivalent) ও রূপান্তরযোগ্য, এবং উহাদের পারস্পরিক সম্পর্ক আইনস্টাইনের নিম্নলিখিত সুবিখ্যাত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা হয় :

$$E = mc^2$$

এই সমীকরণে E, m ও c হইলে যথাক্রমে শক্তি, ভর ও আলোকের গতিবেগ। এই সমীকরণ হইতে প্রতিপন্ন হয় যে, মাত্র 1 গ্রাম পদার্থ $2{\cdot}1 \times 10^{13}$ ক্যালোরির ন্যায় বিপুল পরিমাণ শক্তির সমতুল্য। সুতরাং যে-সকল রাসায়নিক বিক্রিয়ায় শক্তি উদ্ভূত হয়, সেই সকল ক্ষেত্রে অবশ্যই বিক্রিয়াকারী পদার্থের কিছু পরিমাণ ভর লোপ

পাইয়া থাকে ; কিন্তু সাধারণতঃ ভর-হ্রাসের এই পরিমাণ এত সামান্য হয় যে, বাস্তব পরীক্ষা-নিরীক্ষায় উহা লক্ষ্য করা সম্ভব হয় না। এইজন্য বিজ্ঞানীরা রাসায়নিক ক্রিয়ার ক্ষেত্রে এই বিষয়ের উপরে কোনরূপ গুরুত্ব আরোপ করেন না। যাহা হউক, বুঝিতে হইবে যে, পদার্থমাত্রেই অবস্থাবিশেষে শক্তিতে রূপান্তরযোগ্য এবং এই ধারণাটি গ্রহণ করিলে তাপগতিবিজ্ঞানের এই প্রথম সূত্রটি সর্বতোভাবে সঠিক বলিয়া পরিগণিত হইতে পারে।

প্রথম সূত্রটির গাণিতিক রূপ (Mathematical Formulation of the First Law) : ধরা যাউক, কোন সিস্টেমে কিছু পরিমাণ তাপ প্রয়োগ করা হইল। যেহেতু এই তাপ-শক্তির বিলুপ্তি সম্ভব নহে, সুতরাং বুঝিতে হইবে, ইহা সম্যক বা আংশিকভাবে সিস্টেমটির আভ্যন্তরীণ শক্তি (internal energy) রূপে অন্তর্ভুক্ত হইবে, অথবা সিস্টেমটি কর্তৃক কোন যান্ত্রিক কার্য সম্পাদনে উহা সম্যক বা আংশিক ভাবে ব্যয়িত হইবে, অর্থাৎ তাপ-শক্তি যান্ত্রিক শক্তিতে রূপান্তরিত হইবে। সাধারণ-ভাবে বলা যায়, শোষিত তাপ যদি আংশিকভাবে সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি ও আংশিকভাবে বাহ্যিক যান্ত্রিক কার্য সম্পাদনে ব্যয়িত হয়, তাহা হইলে প্রথম সূত্র অনুসারে লেখা যাইতে পারে :

শোষিত তাপ = আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি + সিস্টেম দ্বারা সম্পাদিত কার্য।

অর্থাৎ, আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি = শোষিত তাপ − সিস্টেম দ্বারা সম্পাদিত কার্য।

সিস্টেমটির প্রাথমিক ও অন্তিম আভ্যন্তরীণ শক্তি যদি যথাক্রমে E_1 ও E_2 হয়, তাহা হইলে আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি হইবে $E_2-E_1=\Delta E$ (Δ চিহ্ন দ্বারা বৃদ্ধি সূচিত করা হয়, অর্থাৎ অন্তিম − প্রারম্ভিক ; ইহা ধনাত্মক বা ঋণাত্মক উভয়ই হইতে পারে)। শোষিত তাপ ও সিস্টেম দ্বারা সম্পাদিত কার্য যদি যথাক্রমে q ও w হয়, তাহা হইলে উল্লিখিত সমীকরণে এই রাশিগুলি আরোপ করিয়া পাই :

$$E_2-E_1 = \Delta E = q - w \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (8\cdot1)$$

ইহাই হইল তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ।

শক্তির উল্লিখিতরূপ পরিবর্তনের মান নিতান্ত স্বল্প হইলে (8·1) নং সমীকরণের রাশিগুলিকে ক্ষুদ্রান্তিম রাশি (infinitesimal) রূপে লেখা যাইতে পারে, অর্থাৎ

$$dE = dq - dw \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (8.2)$$

সিস্টেমটির চাপ যদি P হয় এবং উহার আয়তন-বৃদ্ধির মান dV যদি যথেষ্ট কম হয়, তাহা হইলে সিস্টেমটি দ্বারা সম্পাদিত কার্যের পরিমাণ হইবে চাপ ও আয়তন-

পরিবর্তনের গুণফল P.dV। সুতরাং পূর্বোল্লিখিত সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$dE = dq - P.dV \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (8\cdot3)$$

ইহাই হইল ক্ষুদ্রান্তিম পরিবর্তনের ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ, যেখানে সিস্টেম-কর্তৃক সম্পাদিত কার্য হইবে কেবলমাত্র চাপ × আয়তন প্রকৃতির।

প্রথম সূত্রের সমীকরণের গাণিতিক তাৎপর্য (Mathematical Significance of the First Law Equation): 8·1 নং সমীকরণটি আপাতদৃষ্টিতে নিতান্ত সরল বলিয়া মনে হইলেও ইহার গাণিতিক তাৎপর্য অতি গভীর। কোন সিস্টেমের সুনির্দিষ্ট কোন প্রাথমিক অবস্থা (state) হইতে কোন নির্দিষ্ট অন্তিম অবস্থায় পরিবর্তিত হওয়ার নানা বিভিন্ন পথ থাকে; উল্লিখিত সমীকরণটি হইতে বুঝা যায় যে, পরিবর্তনটি যে পথেই ঘটানো হউক না কেন, আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি সর্বদাই সমান হইবে, যদিও শোষিত তাপ ও সিস্টেম-কর্তৃক সম্পাদিত কার্যের পরিমাণ বিভিন্ন পথের ক্ষেত্রে বিভিন্ন রূপ হইতে পারে। সুতরাং, কোন সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি E, উহার অবস্থার বৈশিষ্ট্যসূচক, এবং সিস্টেমটি কিভাবে এই অবস্থায় উপনীত হইল তাহার উপরে উহা নির্ভর করে না। এই বিষয়টি রেখ-লৈখিকভাবে (graphically) 38 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। সিস্টেমের অবস্থার পরিবর্তন 1 নং বা 2 নং, অথবা অপর যে-কোন পথেই ঘটানো যাউক না কেন, ΔE-এর মান সর্বক্ষেত্রেই সমান এবং $\Delta E = E_B - E_A$ হইবে।

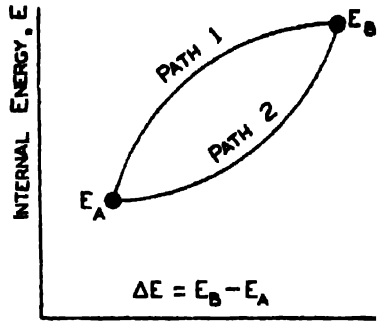



Fig. 38—অবস্থা-নির্ভরকরূপে আভ্যন্তরীণ শক্তি

উল্লিখিত তথ্যটিকে গাণিতিক ভাষায় এইভাবে প্রকাশ করা যায় যে, E হইল **অবস্থা-নির্ভরক** (state function), অর্থাৎ সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি E-এর মান কেবল উহার নির্দিষ্ট অবস্থার উপরে নির্ভর করে, সিস্টেমের অতীত অবস্থার উপর উহা কিছুমাত্র নির্ভরশীল নহে। সুতরাং E-কে অন্তরকলিত (differentiated) এবং dE-কে সমাকলিত (integrated) করা যাইতে পারে।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সিস্টেমের যাবতীয় ধর্মই অবস্থা-নির্ভরক নহে, কাজেই সাধারণভাবে উহাদের অন্তরকলন ও সমাকলন বস্তুতঃ সম্ভব হয় না। উদাহরণস্বরূপ, (8·1) নং সমীকরণের q ও w রাশি দুইটি অবস্থা-নির্ভরক নহে, সিস্টেমটি কিভাবে বর্তমান অবস্থায় উপনীত হইয়াছে তাহার উপরই উহারা নির্ভরশীল। এইজন্য q কে

অন্তরকলন করা যায় না এবং বিশেষ ক্ষেত্রে ব্যতীত dq-কে সমাকলিত করাও সম্ভব নহে। উল্লিখিত তথ্যটি সাধারণতঃ এইভাবে প্রকাশ করা হয় যে, dq কোন পূর্ণ অন্তরকলক (perfect differential) নহে ; এমন কি, অনেক রক্ষণশীল বিজ্ঞানী 8·2 নং সমীকরণে dq ও dw চিহ্ন ব্যবহারেও বিরোধী। যাহাই হউক, আমরা এই ধরনের প্রতীক চিহ্ন এই পুস্তকে ব্যবহার করিব, যদিও মনে রাখিতে হইবে যে, উহারা পূর্ণ অন্তরকলক নহে। যদি বিভ্রান্তির সম্ভাবনা থাকে তাহলে আমরা δq এবং δw লিখিব, যাহাতে পরিষ্কার বুঝা যায় যে, ইহাদের সমাকলন (integration) করা চলে না।

উদাহরণ 1. দুইটি অনুরূপ ঘড়ির স্প্রিংয়ের একটি সম্পূর্ণ কুণ্ডলীকৃত (coiled) ও অপরটি অকুণ্ডলীকৃত (uncoiled) অবস্থায় অ্যাসিডে দ্রবীভূত করা হইল। উভয়ক্ষেত্রে উদ্ভূত তাপের পরিমাণের কোনরূপ পার্থক্য হইবে কি ?

কুণ্ডলীকৃত স্প্রিংটিতে নিহিত শক্তি, অর্থাৎ উহার আভ্যন্তরীণ শক্তি অপেক্ষাকৃত অধিক, এবং যেহেতু কুণ্ডলী দুইটির অন্তিম অবস্থা উভয় ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ এক, সুতরাং প্রথমোক্ত ক্ষেত্রে অধিকতর তাপ উদ্ভূত হইবে। (8·1) নং সমীকরণ হইতে এই একই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়, কারণ উভয় ক্ষেত্রের মধ্যে একমাত্র পার্থক্য হইল এই যে, প্রথমোক্ত ক্ষেত্রে E_1-এর মান অপেক্ষাকৃত অধিক ; সুতরাং q-এর মান অপেক্ষাকৃত কম এবং উদ্ভূত তাপ, অর্থাৎ,—q এর মান অবশ্যই অধিক হইবে।

উদাহরণ 2 100°C তাপমাত্রায় এক গ্রাম জলকে 100°C তাপমাত্রায় জলীয় বাষ্পে পরিণত করিতে 536 ক্যালোরি তাপ প্রয়োজন হয়। জলীয় বাষ্পের আচরণ আদর্শ গ্যাসের অনুরূপ ধরিয়া লইয়া প্রতি মোল জলের আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি গণনা কর।

q = শোষিত তাপ = 536 × 18 ক্যালোরি/মোল = 9648

w = সিস্টেম কর্তৃক সম্পাদিত কার্য = $PV = RT = 2 \times 273 = 746$ ক্যালোরি

$\triangle E = q - w = 9648 - 746 = 8902$ ক্যালোরি/মোল।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : বিশেষ সতর্কতার সহিত লক্ষ্য করিতে হইবে যে, পূর্ববর্তী আলোচনায় q ও w দ্বারা যথাক্রমে শোষিত তাপ ও সিস্টেম কর্তৃক সম্পাদিত কার্য বুঝানো হইয়াছে ; সুতরাং এখানে অনুসৃত পদ্ধতিতে উদ্ভূত তাপ ও সিস্টেমের উপর সম্পন্ন কার্যকে যথাক্রমে—q ও —w দ্বারা প্রকাশ করিতে হইবে। কোন কোন বিজ্ঞানী ইহার বিপরীত পদ্ধতিও অনুসরণ করিয়া থাকেন।

প্রথম সূত্রের তিনটি সহজ প্রয়োগ

(ক) চক্রীয় পদ্ধতি (Cyclic process) : পূর্বেই বলা হইয়াছে যে, কোন সিস্টেম দুই বা ততোধিক বিভিন্ন পথে A হইতে B অবস্থায় উপনীত হইলে সকল পথের ক্ষেত্রেই $\triangle E(= E_B - E_A)$-এর মান সমান হয়। সুতরাং, সিস্টেমটি 1নং পথে গিয়া 2নং পথে পুনরায় পূর্বাবস্থায় ফিরিয়া আসিলে উহার অবস্থান্তরের চক্র (cycle) সম্পূর্ণ হয় এবং সম্পূর্ণ চক্রের জন্য E-এর মোট পরিবর্তন, অর্থাৎ $\triangle E$-এর মান হয় শূন্য (0) এইক্ষেত্রে 8·1 নং সমীকরণটি প্রয়োগ করিলে বুঝা যায় :

$$q = w \cdots (\text{সম্পূর্ণ চক্রের ক্ষেত্রে}) \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad (8{\cdot}4)$$

এইভাবে নিম্নলিখিত গুরুত্বপূর্ণ সূত্রটি পাওয়া যায়, যে, **যে-কোন সম্পূর্ণ চক্রীয় পদ্ধতিতে সকল তাপীয় পদের (heat terms) বীজগাণিতিক যোগফল সকল কার্য-পদের (work terms) বীজগাণিতিক যোগফলের সমান হইবে।** [10 নং প্রশ্নে এই বিষয়টির উপরে আলোকপাত করা হইয়াছে।]

(খ) **স্থির-আয়তনে পরিবর্তন** (Changes at constant volume) : আয়তনের কোনরূপ পরিবর্তন না হইলে, অর্থাৎ $dV=0$ হইলে 8·3 নং সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :

$$dE = dq \text{ , অথবা , } \quad \Delta E = q_v \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (8{\cdot}5)$$

অর্থাৎ, **স্থির আয়তনে সিস্টেম কর্তৃক শোষিত তাপ সম্পূর্ণরূপে উহার আভ্যন্তরীণ শক্তিবৃদ্ধিতে ব্যয়িত হয়।** অবশ্য উপরোক্ত অবস্থায় ধরিয়া লইতে হয় যে, এইরূপ ক্ষেত্রে সিস্টেমটি 'চাপ×আয়তন' ধরণ ছাড়া অপর কোন প্রকার কার্য সম্পাদন করে না।

(গ) **রুদ্ধতাপে পরিবর্তন** (Adiabatic changes) : যেরূপ পরিবর্তনের কোন পর্যায়েই পারিপার্শ্বিক (surroundings) হইতে সিস্টেমে তাপ শোষিত হয় না, অথবা সিস্টেম হইতে পারিপার্শ্বিকে তাপ পরিবাহিত হইয়া যায় না, তাহাকে রুদ্ধতাপে পরিবর্তন বলে। বাস্তব ক্ষেত্রে অবশ্য সম্পূর্ণ এই ধরনের পরিবর্তন ঘটানো কখনই সম্ভবপর হয় না, কারণ, অদ্যাপি এমন কোন তাপ-রোধক পদার্থের সন্ধান পাওয়া যায় নাই যাহার দ্বারা সম্পূর্ণ তাপ-নিরোধী কোন আধার প্রস্তুত করা যাইতে পারে। অবশ্য এই ধরণের পরিবর্তনের সহিত বহু বাস্তব পদ্ধতিরই অতি ঘনিষ্ঠ সাদৃশ্য লক্ষ্য করা যায় ; যেমন বায়ুর মাধ্যমে শব্দ-তরঙ্গ প্রবাহিত হওয়ার সময় মাধ্যমের স্তরগুলির সংকোচন ও প্রসারণ এত দ্রুত ঘটিয়া থাকে যে, এইরূপ পরিবর্তনকে রুদ্ধতাপ-পরিবর্তনের সহিত প্রায় অভিন্ন বলিয়া মনে করা যাইতে পারে। যাহা হউক, তাপগতীয় (thermodynamic) তত্ত্বের আলোচনাদিতে রুদ্ধতাপ পদ্ধতির ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ।

রুদ্ধতাপ পদ্ধতিতে যেহেতু পারিপার্শ্বিক হইতে সিস্টেমে, অথবা সিস্টেম হইতে পারিপার্শ্বিকে তাপ চলাচল করে না, অতএব এই ক্ষেত্রে $q=0$; সুতরাং লেখা যাইতে পারে—

$$-\Delta E = w \text{ (রুদ্ধতাপ পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \ldots \qquad \ldots \qquad (8{\cdot}6)$$

অর্থাৎ, **রুদ্ধতাপ অবস্থায় সিস্টেম কর্তৃক সম্পাদিত কার্য পরিমাণগতভাবে সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি-হ্রাসের সমান হয়।**

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, উল্লিখিত (ক), (খ) ও (গ) পর্যায়ে তাপগতির প্রথম সূত্র সমীকরণের যথাক্রমে dE, dw ও dq রাশি তিনটির বিলুপ্তি, অর্থাৎ উহাদের মান শূন্যের (0) সমান ধরিয়া লইয়া পৃথকভাবে আলোচনা করা হইয়াছে মাত্র।

সিস্টেমের তাপধেয় বা এনথ্যালপি, H (The Heat Consent or Enthalpy of a system, H) : অনেক ক্ষেত্রেই, বিশেষতঃ স্থির চাপে পরিবর্তনের ক্ষেত্রে, সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি E-এর পরিবর্তে উহার তাপধেয় বা এনথ্যালপি নামে অপর একটি নির্ভরক H ব্যবহার করিলে গণনাদি অধিকতর সুবিধাজনক হয়। H-এর সংজ্ঞা এবং E ও H-এর পারস্পরিক সম্পর্ক নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে পাওয়া যাইতে পারে :

$$H=E+PV \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (8{\cdot}7)$$

প্রথম সূত্র অনুসারে E যেহেতু সিস্টেমের বৈশিষ্ট্যসূচক, সুতরাং H-এর উল্লিখিত সংজ্ঞা হইতে বুঝা যায়, E-এর ন্যায় H-ও সিস্টেমের **অবস্থা-নির্ভরক** এবং উহার মান কেবলমাত্র সিস্টেমের প্রাথমিক ও 'অন্তিম অবস্থার উপরে নির্ভরশীল। তাপধেয়ের অন্তিম ও প্রাথমিক মান যদি যথাক্রমে H_2 ও H_1 হয়, তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে :

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2-H_1\\ &= (E_2+P_2V_2) - (E_1+P_1V_1)\\ &= (E_2-E_1) + (P_2V_2-P_1V_1)\\ &= \Delta E + \Delta(PV) \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (8.8)\end{aligned}$$

যদি সিস্টেমের চাপ অপরিবর্তিত থাকে, তাহা হইলে সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :

$$\Delta H=\Delta E+P(V_2-V_1)=\Delta E+w=q_p \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.9)$$

সুতরাং H-এর বৃদ্ধি, অর্থাৎ ΔH-এর মান **স্থিরচাপে শোষিত তাপ,** q_p-এর সমান। নির্ভরকটির তাপধেয় নামকরণের সার্থকতা ইহা হইতে স্পষ্ট বুঝা যায়। অবশ্য সিস্টেমের চাপ যদি অপরিবর্তিত না থাকে তাহা হইলে ΔH-এর মান শোষিত তাপের সমান হইবে না এবং উহা 8.8 নং সমীকরণটির সাহায্যে গণনা করিতে হইবে।

উদাহরণ 3. 100°C তাপমাত্রায় 1 মোল জলের ঐ একই তাপমাত্রায় জলীয় বাষ্পে রূপান্তর-কালে 2 নং উদাহরণে প্রদত্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে এনথ্যালপির (বা তাপধেয়ের) পরিবর্তন গণনা কর।

(8.9) নং সমীকরণের সাহায্যে লেখা যাইতে পারে, এনথ্যালপির পরিবর্তন $\Delta H=q_p=18\times 536=9648$ ক্যালরি। লক্ষ্য করিতে হইবে, ΔE এর মান (8902 ক্যালরি) ΔH অপেক্ষা কম।

জুলের পরীক্ষা : আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি (Joule's Experiment : Internal Energy of an Ideal Gas) : 1844 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী জুল (Joule) একটি গুরুত্বপূর্ণ পরীক্ষা করেন। একটি গ্যাসকে শূন্যস্থানে অবাধে

সম্প্রসারিত হইতে দেওয়া হয় এবং তিনি লক্ষ্য করেন যে, সিস্টেমটি সামগ্রিকভাবে তাপ গ্রহণ বা বর্জন কিছুই করে না। তিনি প্যাঁচকল দ্বারা পরস্পর-সংযুক্ত দুইটি ধাতব গোলকের একটিকে চাপপিষ্ট কোন গ্যাস দ্বারা পূর্ণ করেন ও অপরটি সম্পূর্ণ বায়ুশূন্য রাখেন (39 নং চিত্র)। অতঃপর যন্ত্রটি সম্পূর্ণরূপে জলে নিমজ্জিত করিয়া উহার সংযোজক প্যাঁচকলটি খুলিয়া দেওয়া হয়। প্রথম গোলকের গ্যাসটি সম্প্রসারিত হইয়া উভয় গোলকই সমচাপে পূর্ণ হইবার পরে বাহিরের জলের তাপমাত্রা পরিমাপ করা হয়। বিজ্ঞানী জুল বার-বার চেষ্টা করিয়াও ঐ জলের তাপমাত্রার উল্লেখযোগ্য কোন সামান্য পরিবর্তনও লক্ষ্য করিতে ব্যর্থ হইয়া এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন যে, স্থির তাপমাত্রায় গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি উহার আয়তনের উপর নির্ভরশীল নহে।

উল্লিখিত পরীক্ষাটিতে প্রথম সূত্রটি প্রয়োগ করিয়াও খুব সহজেই অনুরূপ সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়। আলোচ্য ক্ষেত্রে $\Delta E = q - w$ সমীকরণটির q রাশিটির মান

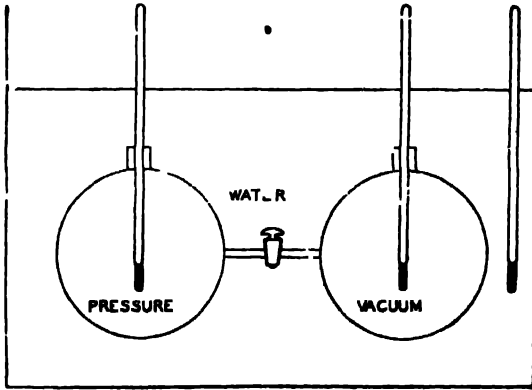



Fig. 39—জুলের পরীক্ষা

শূন্য (0), কারণ থার্মোমিটার দ্বারা পরিমাপ করিয়া দেখা গিয়াছে যে, সিস্টেমটিতে তাপ উদ্ভূত, অথবা পারিপার্শ্বিক হইতে উহাতে তাপ শোষিত হয় নাই ; w-এর মানও শূন্য (0), কারণ গ্যাসটি শূন্য চাপের বিরুদ্ধে সম্প্রসারিত হইয়াছে বলিয়া উহা দ্বারা কোনরূপ যান্ত্রিক কার্য সম্পাদিত হয় নাই। সুতরাং, $\Delta E = 0$। উল্লিখিত পরীক্ষাটিতে গ্যাসটির আয়তন যদি খুব স্বল্প পরিমাণ (dV) বর্ধিত হইতে দেওয়া হয়, তাহা হইলে পরীক্ষাটির ফলাফল এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (8.10)$$

অর্থাৎ, স্থির তাপমাত্রায় আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি উহার আয়তনের উপর নির্ভরশীল নহে। আদর্শ গ্যাসে আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ না থাকায় উল্লিখিত সিদ্ধান্তটি উহার ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইলেও বাস্তব গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে তাপমাত্রার অল্পাধিক হ্রাস বা বৃদ্ধি অবশ্যই লক্ষিত হইবে। 8.10 নং সমীকরণের একটি গুরুত্বপূর্ণ তাৎপর্য হইল এই যে, গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি উহার কার্য-সম্পাদন-ক্ষমতার পরিমাপক নহে। পরবর্তী আলোচনায় (দশম অধ্যায়) দেখা যাইবে যে, যে-কোন সিস্টেমের মুক্ত-শক্তি (free energy) নামে এমন একটি নির্ভরক থাকে যাহা সিস্টেমটির কার্য-সম্পাদন-ক্ষমতার সঠিক পরিমাপক।

জুল-টমসন পরীক্ষা (Joule-Thomson Experiment) : জুলের উল্লিখিত পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে যে, গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি E অপরিবর্তিত থাকে ; কিন্তু

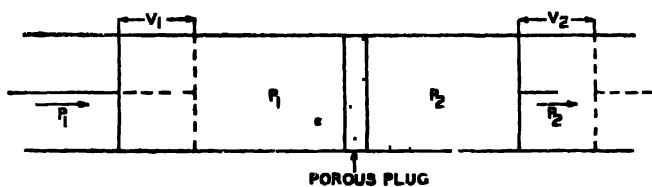



Fig 40—জুল-টমসনের সছিদ্র প্লাগ পরীক্ষা $(P_1>P_2)$

বিজ্ঞানী জুল (Joule) ও টমসন (Thomson) (পরবর্তীকালে যিনি লর্ড কেলভিন (Lord Kelvin) নামে খ্যাত হন) সম্মিলিতভাবে যে পরীক্ষা করিয়াছিলেন তাহাতে দেখা যায়, কোন নির্দিষ্ট স্থির চাপের বিরুদ্ধে কোন গ্যাসকে সম্প্রসারিত করিলে তাহার E পরিবর্তিত হয়। এই পরীক্ষায় একটি তাপ-নিরোধী নলে P_1 চাপযুক্ত একটি গ্যাসকে P_2 চাপের (P_2 হইবে P_1 অপেক্ষা কম) বিরুদ্ধে একটি সছিদ্র প্লাগের মধ্য দিয়া নির্গত করানো হয়। এই প্রক্রিয়া অতি ধীরগতিতে এমনভাবে কার্যকরী করা হয় যাহাতে উভয় পার্শ্বের চাপ যথাক্রমে P_1 ও P_2 মানে স্থির থাকে। অতঃপর উভয় পার্শ্বের তাপমাত্রার প্রভেদ পরিমাপ করা হয়। জুল ও টমসন লক্ষ্য করেন যে, এইরূপ সম্প্রসারণের ফলে প্রায় সকল গ্যাসই শীতল হইয়া পড়ে। সাধারণ তাপমাত্রায় কেবলমাত্র হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম গ্যাস দুইটি অনুরূপ প্রক্রিয়ার ফলে উত্তপ্ত হইয়া উঠে (পৃষ্ঠা ১৪৮ দ্রষ্টব্য)।

জুল-টমসন ক্রিয়ার ব্যাখ্যা (Explanation of Joule-Thomson Effect) : জুল-টমসন শীতলীভবনের মূল কারণ হইল এই যে, বাস্তব গ্যাসসমূহ দ্বিবিধ বিচারে আদর্শ গ্যাসের প্রকৃতি হইতে বিচ্যুত ; প্রথমতঃ, বয়েল সূত্রটি সম্পূর্ণ সঠিক-ভাবে প্রযোজ্য না হওয়ার ফলে বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে P_2V_2-এর মান P_1V_1-এর

সমান হয় না, অর্থাৎ প্লাগের মধ্য দিয়া নির্গত হওয়ার সময়ে গ্যাসটির উপরে নিষ্পন্ন কার্য অপর পার্শ্বে নির্গত হইবার সময় উহার দ্বারা নিষ্পন্ন কার্যের সমান না হইয়া কিছু কম হইতে পারে। গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তিই এই অতিরিক্ত কার্যের উৎস এবং তাহার ফলেই গ্যাসের তাপমাত্রা হ্রাস পায়। দ্বিতীয়তঃ, 8.10 নং সমীকরণটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হইলেও বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে সঠিকভাবে প্রযোজ্য না হইতেও পারে। গ্যাসটির আন্তঃআণবিক আকর্ষণ থাকিতে পারে, যাহার ফলে আয়তন বর্ধিত হইবার সময় সেই আকর্ষণের প্রভাব কাটাইয়া উঠিতে গ্যাসটিকে অবশ্যই কিছু পরিমাণ কার্য সম্পাদন করিতে হয়, এবং এই অতিরিক্ত কার্য অবশ্যই গ্যাসটির আভ্যন্তরীণ শক্তি ব্যয়ের দ্বারাই সম্পন্ন হইয়া থাকে। এই সকল কারণেই জুল-টমসন সম্প্রসারণের ফলে গ্যাসসমূহ শীতল হইয়া পড়ে।

জুল-টমসন সম্প্রসারণে এনথ্যাল্পি, H-এর অপরিবর্তনীয়তার প্রমাণ (Proof of Constancy of Enthalpy, H in Joule-Thomson Expansion): পূর্বোল্লিখিত জুল-টমসন পরীক্ষায় নলটি যেহেতু তাপ-অপরিবাহী পদার্থ দ্বারা বেষ্টিত থাকে, অতএব সিস্টেম ও পারিপার্শ্বিকের মধ্যে তাপের কোনরূপ পারস্পরিক আদান-প্রদান ঘটে না ; সুতরাং, $q=0$। সম্প্রসারণকালে গ্যাসটি যে-পরিমাণ কার্য করে তাহার মান $P_2V_2-P_1V_1$। সুতরাং q ও w-এর এই মানসমূহ প্রথম সূত্র সমীকরণে ($\triangle E=q-w$) বসাইয়া আমরা পাই—

$$\triangle E=0-(P_2V_2-P_1V_1)$$

অর্থাৎ, $E_2-E_1=-P_2V_2+P_1V_1$

অর্থাৎ, $E_2+P_2V_2=E_1+P_1V_1$

$$\therefore\ H_2=H_1 \text{ (জুল-টমসন সম্প্রসারণে)} \quad \cdots \quad (8.11)$$

ইহা হইতে বুঝা যায় যে, যে-কোন বাস্তব গ্যাসের অবাধ সম্প্রসারণকালে উহার তাপধেয়, বা এনথ্যাল্পি H-এর মান অপরিবর্তিত থাকে।

জুল-টমসন শীতলীকরণ সম্পর্কিত তথ্যাদি (Data on Joule-Thomson Cooling): গ্যাসের উল্লিখিতরূপ অবাধ সম্প্রসারণকালে dP পরিমাণ চাপ হ্রাসের ফলে গ্যাসের তাপমাত্রা যদি dT পরিমাণ হ্রাস পায়, তাহা হইলে 'জুল-টমসন গুণাংক' (Joule-Thomson Co-efficient) μ নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যায় :

$$\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad \cdots \quad (8.12)$$

অর্থাৎ, গ্যাসের চাপ 1 বায়ুচাপ পরিমাণ হ্রাস পাইলে রুদ্ধতাপীয় অবস্থায় অবাধ

সম্প্রসারণের ফলে গ্যাসের তাপমাত্রার যে-পরিমাণ হ্রাস ঘটে তাহাই হইল μ। কয়েকটি গ্যাসের μ-এর পরীক্ষামূলক মান নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইল। অতি সহজেই দেখানো যায় যে, আদর্শ গ্যাস, অর্থাৎ যে-গ্যাসের অবস্থাসূচক সমীকরণ হইল PV=RT, তাহার ক্ষেত্রে μ-এর মান শূন্য (0)। যে-সকল গ্যাস ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স সমীকরণ মানিয়া চলে, তাহাদের ক্ষেত্রে জুল-টমসন গুণাংক, μ-এর মান নিম্নরূপ হয় :—

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \text{ (ভ্যান-ডার ওয়াল্‌স গ্যাসের ক্ষেত্রে) } \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.13)$$

$$\mu = 0 \text{ (আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে) } \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.14)$$

উল্লিখিত সম্পর্কটি বাস্তব তথ্যাদির সহিত বিশেষ সামঞ্জস্যপূর্ণ ; কারণ, পরীক্ষার ফলে দেখা গিয়াছে, যে গ্যাসের আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ, a-এর মান খুব বেশী, তাহার জুল-টমসন শীতলীভবনের মানও তত বেশী হইয়া থাকে। গ্যাস তরলীকরণে জুল-টমসন ক্রিয়ার প্রয়োগ অতি গুরুত্বপূর্ণ ; এই বিষয়ে পূর্বেই একটি পৃথক অধ্যায়ে বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে।

গ্যাস	তাপমাত্রা	μ	গ্যাস	তাপমাত্রা	μ
হাইড্রোজেন	0°C	−0·03	কার্বন-ডাইঅক্সাইড	0°C	1·35
অক্সিজেন	,,	0·31	,,	40°C	0·96
বায়ু	,,	0·27	,,	100°C	0·62

[illegible] করা প্রয়োজন যে, হাইড্রোজেনের μ-এর মান ঋণাত্মক, অর্থাৎ সম্প্রসারণ কালে উহা উত্তপ্ত হইয়া উঠে। উচ্চ চাপশিষ্ট হাইড্রোজেন সরবরাহের পাইপ-লাইনের ছিদ্র দিয়া গ্যাসটি নির্গত হইয়া স্বতঃস্ফূর্তভাবে জ্বলিয়া উঠিয়া বহু দুর্ঘটনা ঘটিবার ইহাই মূল কারণ। হাইড্রোজেন-সংযুক্তিকরণ (hydrogenation) শিল্পে, যেমন 'বনস্পতি' উৎপাদনকালে পূর্বে বহু গুরুতর দুর্ঘটনাও এই কারণেই ঘটিয়াছে বলিয়া অনুমান করা হয়। কার্বন ডাইঅক্সাইডের ক্ষেত্রে উল্লিখিত তালিকায় প্রদত্ত তথ্যাদি হইতে বুঝা যায় যে, গ্যাসের প্রারম্ভিক তাপমাত্রা যত কম হইবে, সম্প্রসারণের ফলে গ্যাসটি তত অধিক শীতল হইবে। যে তাপমাত্রায় μ=0, তাহাকে গ্যাসটির ব্যস্তিক তাপমাত্রা বা Inversion Temperature বলা হয়।

তাপগ্রাহিতা (Heat Capacity) : যে-কোন গ্যাসকে স্থির আয়তন, বা স্থির চাপে উত্তপ্ত করিয়া উহার তাপমাত্রা 1°C বৃদ্ধি করিতে উভয় ক্ষেত্রে বিভিন্ন পরিমাণ তাপ প্রয়োজন হয়। ধরা যাউক, আয়তন স্থির রাখিয়া 1 মোল পরিমাণ কোন গ্যাসের তাপমাত্রা dT পরিমাণ বৃদ্ধি করা হইল ; সুতরাং, $dE=dq$ (Eqn.

8·5)। স্থির আয়তনে গ্যাসটির মোলার তাপগ্রাহিতা যদি C_v হয়, তাহা হইলে এই কার্যে যে-পরিমাণ তাপ (dq) প্রয়োজন হইবে তাহার মান হইবে $C_v dT$। যেহেতু গ্যাসটি কোনরূপ বাহ্যিক কার্য সম্পাদন করে না, সুতরাং এই তাপ সম্পূর্ণরূপে গ্যাসীয় পদার্থের আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধিতে ব্যয়িত হয় ; কাজেই লেখা যাইতে পারে :

$$dE = dq = C_v dT, \text{ অর্থাৎ, } C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad \cdots \quad \cdots \quad (8\cdot15)$$

পক্ষান্তরে, 1 মোল গ্যাসকে স্থির চাপে (P) উত্তপ্ত করা হইলে উহা PdV পরিমাণ কার্য সম্পাদন করিবে. এবং স্থির চাপে পদার্থটির তাপগ্রাহিতা C_p হইলে এইক্ষেত্রে শোষিত তাপের পরিমাণ হইবে $C_p dT$। প্রথম সূত্র সমীকরণে (8.3 নং সমীকরণে) উল্লিখিত মানসমূহ বসাইয়া আমরা পাই :

$$dE = C_p dT - P.dV$$

$$C_p dT = dE + P.dV$$

$$\text{অর্থাৎ} \quad \therefore \; C_p = \left(\frac{\partial(E+PV)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$\therefore \; C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \cdots \quad \cdots \quad (8.16)$$

উল্লিখিত 8 15 ও 8.16 নং সমীকরণ দুইটি C_v ও C_p-এর তাপগতীয় সংজ্ঞা।

C_p ও C_v-র অন্তরফল ($C_p - C_v$), (The Difference $C_p - C_v$) : C_p ও C_v-এর উল্লিখিতরূপে সংজ্ঞা হইতে উহাদের অন্তরফলের মান পরিমাপযোগ্য অন্যান্য রাশির সহিত আপেক্ষিকভাবে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে। 8 15 ও 8 16 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই—

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad \cdots \quad \cdot\cdot \quad (8.17)$$

কিন্তু 8.7 নং সমীকরণটিকে (H=E+PV) স্থির চাপে তাপমাত্রার আপেক্ষিকে অন্তরকলিত করিলে পাওয়া যায়—

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \cdots (8.18)$$

এখন, উপরিলিখিত প্রথম ও শেষ পদ দুইটির মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক নির্ণয় করা প্রয়োজন।

যেহেতু, শক্তি E কেবলমাত্র দুইটি পরিবর্তকের (variables) নির্ভরক, যেমন ধরা যাউক, আয়তন V ও তাপমাত্রা T, অতএব E-এর বৃদ্ধির যে-কোন মান V ও T-এর আপেক্ষিকে নিম্নলিখিত সমীকরণের দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.19)$$

এই সমীকরণটির তাৎপর্য হইল, কোন পদার্থের তাপমাত্রা ও আয়তন যদি খুব স্বল্প মাত্রায় বৃদ্ধি পায়,ধরা যাউক, যথাক্রমে dT ও dV,তাহা হইলে উহার আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধির মোট পরিমাণ dE দুইটি অংশের সমষ্টি বলিয়া মনে করা যাইতে পারে ; প্রথমতঃ, আয়তন স্থির রাখিয়া কেবলমাত্র তাপমাত্রা বৃদ্ধির জন্য E-এর মানের পরিবর্তন, এবং দ্বিতীয়তঃ, স্থির তাপমাত্রায় আয়তন-বৃদ্ধিহেতু E-এর বৃদ্ধির মান। এইরূপ আংশিক সংগঠক (partial derivatives) ব্যবহারে ছাত্র-ছাত্রীদের কোনরূপ অসুবিধা বোধ হইবে না, যদি তাহারা মনে রাখে যে, এই প্রতীকগুলি নিতান্তই অন্যান্য বীজগাণিতিক রাশি, যেমন a, b, c, ইত্যাদির ন্যায় ব্যবহৃত হয় এবং নির্দিষ্ট অবস্থায় উহাদের সুনির্দিষ্ট মান থাকে।

উপরোক্ত সমীকরণটির সকল পদগুলিকে dT দ্বারা ভাগ করিয়া স্থির চাপীয় অবস্থার ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে—

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \ldots \quad (8.20)$$

এখন 8.18 নং সমীকরণে এই মান বসাইলে আমরা পাই—

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.21)$$

$$= P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[1 + \frac{1}{P}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.22)$$

এই সমীকরণটি সম্পূর্ণ সার্বজনীন প্রকৃতির এবং যে-কোন পদার্থের ক্ষেত্রেই ইহা প্রযোজ্য। দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে এই সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত রূপে পরিবর্তিত করা যাইতে পারে, পরীক্ষামূলক তথ্যাদির বিচারে যাহার প্রয়োগ অপেক্ষাকৃত সুবিধাজনক।

$$C_p - C_v = \alpha^2 VT/\beta \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.23)$$

এই সমীকরণে α ও β হইল যথাক্রমে পদার্থটির আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক ও সংকোচনশীলতা।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রের প্রয়োগ
(Application of the First Law to Ideal Gases)

আদর্শ গ্যাসের প্রকৃতি (Nature of Ideal Gases): গ্যাসের আদর্শ প্রকৃতি হওয়ার শর্তাদি পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে; যেমন—

(i) আদর্শ গ্যাস সকল অবস্থাতেই $PV = RT$ সমীকরণটি মানিয়া চলে (দ্বিতীয় অধ্যায় দ্রষ্টব্য), এবং

(ii) আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি কেবলমাত্র তাপমাত্রার উপরে নির্ভরশীল (জুল পরীক্ষা; 8.10 নং সমীকরণ), অর্থাৎ,

$$\left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_T = 0 \text{ ; এবং } \left[\frac{\partial E}{\partial P}\right]_T =$$

কোন গ্যাসকে আদর্শ গ্যাস হিসাবে গণ্য করিবার পক্ষে উল্লিখিত শর্ত দুইটিই সবিশেষ প্রয়োজনীয় ও যথেষ্ট।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে ($C_p - C_v$) এর মান (Value of ($C_p - C_v$) in case of Ideal Gases): 8.22 নং সমীকরণে আদর্শ গ্যাসের অন্যতম সর্ত, যথা— $(\partial E/\partial V)_T = 0$, ব্যবহার করিলে আমরা পাই—

$$C_p - C_v = P\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.24)$$

কিন্তু আদর্শ গ্যাসের 1 মোলের ক্ষেত্রে $PV = RT$ সমীকরণটি প্রযোজ্য, এবং স্থির চাপে উহাকে অন্তরকলিত করিলে (on differentiation) পাওয়া যায়—

$$P\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P = R \quad \therefore \quad C_p - C_v = R \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.25)$$

গ্যাসের গতিতত্ত্বের সাহায্যে এই সমীকরণটিকে পূর্বেই প্রতিপন্ন করা হইয়াছে (দ্বিতীয় অধ্যায়, ২৭ পৃষ্ঠা)।

সমতাপীয় ও রুদ্ধতাপীয় সম্প্রসারণ (Isothermal and Adiabatic Expansion): কোন আদর্শ গ্যাস রুদ্ধতাপীয়ভাবে (adiabatically) সম্প্রসারিত হইলে ও বাহ্যিক কার্য্য করিলে দেখা যাইতে পারে $q = 0$, এবং এই ক্ষেত্রে প্রথম সূত্র সমীকরণটি ($\Delta E = q - w$) এইরূপ দাঁড়ায়, $-\Delta E = w$, অর্থাৎ গ্যাসটি দ্বারা সম্পাদিত কার্য গ্যাসটির আভ্যন্তরীণ শক্তি-হ্রাসের সমান। আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি যেহেতু কেবলমাত্র তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল, কাজেই আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাসের ফলে গ্যাসের তাপমাত্রা হ্রাস পাইবে। অতএব, স্পষ্টতঃই

বুঝা যায় যে, রুদ্ধতাপ সম্প্রসারণের ফলে যে-কোন গ্যাস শীতল হইয়া পড়ে। উপরন্তু, সমতাপীয় সম্প্রসারণের তুলনায় এইরূপ সম্প্রসারণের ফলে গ্যাসের অন্তিম আয়তন অপেক্ষাকৃত কম হয়। অন্য কথায় বলা যায়, আয়তন ও চাপের পারস্পরিক সম্পর্কের রৈখিক লেখ (P — V গ্রাফ) অঙ্কন করিলে দেখা যায়, **রুদ্ধতাপ রেখাটি সমতাপীয় রেখার তুলনায় অপেক্ষাকৃত অধিক উল্লম্ব প্রকৃতিবিশিষ্ট হইয়া থাকে** (41 নং চিত্র)। উভমুখী রুদ্ধতাপ সম্প্রসারণে P, V ও T-এর প্রকৃত পারস্পরিক সম্পর্ক তাপগতি বিজ্ঞানের তত্ত্বাদির সাহায্যে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে।

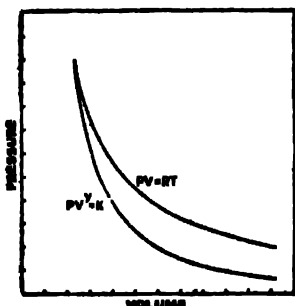



Fig. 41—একটি আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ ও সমতাপীয় সম্প্রসারণ

ধরা যাউক, 1 মোল পরিমাণ কোন আদর্শ গ্যাসের আয়তন রুদ্ধতাপীয়ভাবে (অর্থাৎ $q=0$) অতি সামান্য dV পরিমাণে বর্ধিত করা হইল। ইহার ফলে গ্যাসটি কর্তৃক সম্পাদিত কার্যের মান হইল PdV ; অতএব 8.6 নং সমীকরণটিকে লেখা যাইতে পারে : $d\text{E} = -P.dV$।

উল্লিখিত আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি যেহেতু আয়তনের উপরে নির্ভরশীল নহে, সুতরাং 8.15 নং সমীকরণটি, $\text{C}_v = \left(\frac{\partial \text{E}}{\partial \text{T}}\right)_\text{V}$, এইভাবে প্রকাশ করা যায় :

$$d\text{E} = \text{C}_v d\text{T}$$

dE-র উল্লিখিত মান দুইটি পরস্পর সমান হিসাবে লেখা যাইতে পারে, অর্থাৎ

$$\text{C}_v d\text{T} = -P.dV. \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.26)$$

আদর্শ গ্যাসের 1 মোলের ক্ষেত্রে যেহেতু $P = \frac{\text{RT}}{V}$ সম্বন্ধটি সর্বদাই প্রযোজ্য, সুতরাং,

$$\text{C}_v d\text{T} = -P.dV = -\frac{\text{RT}}{V} dV$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{\text{C}_v}{\text{R}} \frac{d\text{T}}{\text{T}} = -\frac{dV}{V} \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.27)$$

C_v-কে তাপমাত্রা-নিরপেক্ষ ধ্রুবক হিসাবে গণ্য করিয়া উপরোক্ত সমীকরণটিকে নির্দিষ্ট সীমার মধ্যে সমাকলিত করিলে পাওয়া যায়—

$$\frac{C_v}{R}\int_1^2 \frac{d\text{T}}{\text{T}} = -\int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{C_v}{R} ln\,(\text{T}_2/\text{T}_1) = -ln\,(V_2/V_1) \quad (8.28)$$

এখন, $R/C_v=(C_p-C_v)/C_v=\gamma-1$ [এখানে $\gamma=C_p/C_v$] ;

$$\therefore \quad ln(T_2/T_1) = -ln\,(V_2/V_1)^{\gamma-1} \quad \ldots (8.29)$$

$$\therefore \left[\frac{V_1}{V_2}\right]^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots (8.30)$$

ইহাই হইল রুদ্ধতাপ-সম্প্রসারণে V ও T-এর পারস্পরিক সম্পর্ক।

P ও V-এর পারস্পরিক সম্পর্ক নির্ধারণ করিতে হইলে 8.26 নং এবং $PV=RT$ সমীকরণ দুইটি হইতে নিম্নলিখিত পদ্ধতিতে dT রাশিটিকে অপনয়ন করা প্রয়োজন। $PV=RT$ সমীকরণটিকে অন্তরকলিত করিলে আমরা পাই :

$$PdV+VdP=RdT$$

আবার, 8.26 নং সমীকরণটি হইতে আমরা পাই :

$$-PdV=C_v dT$$

উল্লিখিত সমীকরণ দুইটি হইতে dT অপনয়ন করিলে পাওয়া যায় :

$$PdV+VdP=R(-P.dV/C_v)$$

অর্থাৎ, $PdV(1+R/C_v)=-VdP$

এই সমীকরণটিকে $C_p-C_v=R$ সূত্রের সাহায্যে সরল করিলে আমরা পাই :

$\gamma\frac{dV}{V}=-\frac{dP}{P}$, যাহাকে সমাকলিত করিলে পাওয়া যায় :

$$\gamma ln\,V=-ln\,P+Const.\;;\quad PV^{\gamma}=\text{ধ্রুবক} \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.31)$$

এই সমীকরণটিই রুদ্ধতাপ-সম্প্রসারণে P ও V-এর পারস্পরিক সম্পর্ক প্রকাশ করে ; ইহাতে γ চিহ্নটি দ্বারা C_p ও C_v-এর অনুপাত (C_p/C_v) বুঝানো হইয়াছে।

অনুরূপভাবে, V-কে অপনয়ন করিলে রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে চাপ ও তাপমাত্রার পারস্পরিক সম্পর্ক নির্ণয় করা যাইতে পারে। রুদ্ধতাপ অবস্থায় আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য সমীকরণ তিনটি নিম্নে প্রদত্ত হইল :

$$\left.\begin{aligned} &(i)\;\left[\frac{V_1}{V_2}\right]^{\gamma-1}=\frac{T_2}{T_1}\;;\quad (ii)\;P_1V_1^{\gamma}=P_2V_2^{\gamma} \\ &(iii)\;\left[\frac{P_2}{P_1}\right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}=\frac{T_2}{T_1}\;\text{ অর্থাৎ, }\;\frac{P_2}{P_1}=\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_p/R}\end{aligned}\right\} \quad (8.32)$$

উল্লিখিত সমীকরণগুলিকে লগারিদম-ঘটিত পদ্ধতিতে প্রকাশ করাই সংখ্যাগত গণনাদির পক্ষে অধিকতর সুবিধাজনক (Eqn. 8.29 দ্রষ্টব্য) ; যেমন—(*iii*) নং সমীকরণের উভয় পক্ষের লগারিদম লইলে সমীকরণটি নিম্নরূপ দাঁড়ায় :

$$\frac{\gamma-1}{\gamma}\log\,(P_2/P_1) = \log\,(T_2/T_1) \quad \ldots \quad \ldots \quad (8.33)$$

উদাহরণ 4. 0°C তাপমাত্রায় রুদ্ধতাপে সংকোচন ঘটাইয়া হিলিয়াম গ্যাসের আয়তন পূর্বাপেক্ষা অর্ধেক করা হইলে উহার তাপমাত্রার বৃদ্ধি গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে $\gamma=1.66$ এবং $V_1/V_2=2$, 8 30 নং সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$(2)^{0.66}=\frac{T_2}{273}\text{ , অর্থাৎ } T_2=273\times(2)^{0.66}=433.7\text{ K}=160.7°C$$

$$\Delta T=160.7°C$$

রুদ্ধতাপ-সম্প্রসারণে তাপমাত্রা কত অধিক মাত্রায় বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইতে পারে তাহা লক্ষ কর

প্রশ্নমালা

1 0°C তাপমাত্রায় বরফের বিগলনকালে গলনের লীন তাপ হইল প্রতি গ্রামে 80 ক্যালোরি। বরফ ও জলের ঘনত্ব যথাক্রমে 0 82 ও 1 00। প্রতি মোলের ক্ষেত্রে ΔE, ΔH, q ও w-এর মান নির্ণয় কর। [1440 1 ক্যালোরি 1440 ক্যালোরি ; 1440 ক্যালরি , —4 01 $\times 10^6$ আর্গ]

2 100°C তাপমাত্রায় জলের বাষ্পে রূপান্তরকালে প্রথম প্রশ্নে উল্লিখিত রাশিগুলির মান নির্ণয় কর , 1 গ্রাম জলীয় বাষ্পের আয়তন হইল 1676 সি. সি. এবং ইহার তুলনায় জলের আয়তন নিতান্তই নগণ্য ধরিয়া লইতে হইবে। লীনতাপ 537 ক্যালোরি /গ্রাম [8934.2 ক্যালরি ; 9666 ক্যা 9666 ক্যা 30587 $\times 10^6$ আর্গ]

3 কুতুবমিনারের (উচ্চতা 270 ফিট) শীর্ষদেশ হইতে একটি কপার খণ্ডকে ($C_p=6.4$) নীচে ফেলিলে উহার তাপমাত্রা বৃদ্ধি গণনা কর , কিছুমাত্র তাপ নষ্ট হয় নাই ধরিয়া লওয়া যাইতে পারে। [1 91°C]

4 বুনসেন দীপে কোন গ্যাস দহনকালে যে তাপীয় পরিবর্তন লক্ষিত হয় তাহা কোনটির সমান,— ΔH অথবা — ΔE ?

5. একটি খেলনা বেলুনকে উত্তপ্ত করিলে উহার আয়তন বৃদ্ধি প্রাপ্ত হয়। এই প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রথম সূত্র সমীকরণটি প্রয়োগ কর এবং ΔH-এর সহিত সিস্টেমটি কর্তৃক শোষিত তাপের সম্পর্ক উল্লেখ কর।

6 প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় গ্যাস সিলিণ্ডারে আবদ্ধ অবস্থায় 10 লিটার হিলিয়ামকে 100°C তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করিলে ΔE ও ΔH-এর মান গণনা কর ; গ্যাসটি আদর্শ আচরণ করে এবং উহার ক্ষেত্রে $C_v= 3/2\ R$ ধরিয়া লওয়া যাইতে পারে। [133 8 ; 223 1]

7 কোন তরল বা গ্যাসকে 1 বায়ুচাপ হইতে 20 বায়ুচাপে সংকুচিত করা যাইতে পারে বহু বিভিন্ন ভাবে। তন্মধ্যে কোন পদ্ধতিটি রুদ্ধতাপীয় পরিবর্তনের সহিত অধিকতর সঙ্গতিপূর্ণ : (ক) মন্থর সংকোচন, না দ্রুত সংকোচন ? (খ) অধিক পরিমাণ পদার্থের সংকোচন, না স্বল্প পরিমাণ পদার্থের সংকোচন ? যুক্তি সহকারে আলোচনা কর।

8. 0°C তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ কোন আদর্শ গ্যাসকে উভমুখী রুদ্ধ-তাপীয়ভাবে 1 বায়ুচাপ হইতে 2 বায়ুচাপে সংকুচিত করিলে অন্তিম তাপমাত্রা কত হইবে ? ($C_p=5$ ক্যালরি /°C) [87 1]

9. 0°C তাপমাত্রায় 22 বায়ুচাপে স্থিত 10 মোল নাইট্রোজেনের চাপ সহসা 3 বায়ুচাপে হ্রাস করা হইল এবং গ্যাসটির রুদ্ধতাপ সম্প্রসারণ ঘটিল। নাইট্রোজেনের $C_p=7$ ক্যালোরি /°C হইলে অন্তিম তাপমাত্রা কত হইবে? এই সিস্টেমটির $\triangle E$ ও $\triangle H$-এর মানও গণনা কর। [158·9°K ; −5705 ক্যা ; −7987 ক্যা]

10. 1 বায়ুচাপ ও 25°C তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ কোন এক-পরমাণুক আদর্শ গ্যাসকে স্থির আয়তনে 500°C তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হইল। অতঃপর গ্যাসটিকে উভমুখী ও সমতাপীয়ভাবে সম্প্রসারিত করিয়া উহার চাপ পুনরায় 1 বায়ুচাপে ফিরাইয়া আনা হইল। এখন স্থির চাপে শীতলীকরণ দ্বারা গ্যাসটির তাপমাত্রা প্রারম্ভিক মান 25°C-এ আনা হইলে প্রক্রিয়াটির চক্র সম্পূর্ণ হইল। $P-V$ ছক ও $T-V$ ছকে এই চক্রীয় পদ্ধতিটি লৈখিক প্রণালীতে বর্ণনা কর। প্রতিটি পর্যায় ও সম্পূর্ণ চক্রের q ও w-এর মান গণনা কর।
[$q_1=+1425$ ক্যাঃ ; $q_2=+1474$ ক্যাঃ ; $q_3=-2375$ ক্যা, $w_1=0$, $w_2=+6130\times10^7$ আর্গ ; $w_3=-394\times10^8$ আর্গ]

11. $C_6H_6(l)+7\frac{1}{2}\ O_2\ (g)=6CO_2\ (g)+3H_2O(l)$ সমীকরণ অনুসারে 25°C তাপমাত্রায় ও 1 বায়ুচাপে বেঞ্জিনের পূর্ণ দহনে 7,81,000 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয়। বিক্রিয়াটির $\triangle E$ ও $\triangle H$-এর মান নির্ণয় কর।
[$\triangle E=-7,81,894$; $\triangle H=-7,81,000$]

12. নিম্নোক্ত শর্তে পরিবর্তনের উপযুক্ত দৃষ্টান্ত উল্লেখ কর ; (i) আভ্যন্তরীণ শক্তি স্থির থাকিলে, এবং (ii) এনথ্যালপি স্থির থাকিলে, এই পদ্ধতিগুলির প্রত্যেকটির ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রটি প্রয়োগ কর।

নবম অধ্যায়

তাপ-রসায়ন
(Thermochemistry)

সাধারণ আলোচনা ঃ সাধারণ অভিজ্ঞতায় লক্ষ্য করা যায়, যে-কোন প্রকার রাসায়নিক বিক্রিয়াতেই কোন-না-কোনরূপ তাপীয় পরিবর্তন ঘটে, অর্থাৎ তাপ হয় উদ্ভূত, নতুবা শোষিত হইয়া থাকে। কোন কোন বিক্রিয়ায় যেমন ম্যাগ্‌নেসিয়াম ফিতার দহনে, বা হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের পারস্পরিক সংযোগ-কালে তাপীয় পরিবর্তন এত অধিকমাত্রায় ঘটিয়া থাকে যে, তাহা স্বতঃই লক্ষিত হয়, পরীক্ষার প্রয়োজন হয় না।

তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্রটি রাসায়নিক বিক্রিয়াদির তাপীয় পরিবর্তন সংক্রান্ত যে-কোন আলোচনার মূল তত্ত্বীয় ভিত্তি। অবশ্য, প্রথম সূত্রটি অলংঘনীয় সত্যরূপে প্রতিষ্ঠিত হইবার বহু পূর্বেও ঐতদ্বিষয়ক গবেষণাদি অনেক দূর অগ্রসর হইয়াছিল এবং এই কারণেই তৎকালীন বিজ্ঞানীদের বিক্রিয়া-তাপ সম্পর্কিত এমন অনেক নীতি পরীক্ষার দ্বারা আবিষ্কার করিতে হইয়াছিল যেগুলি এখন উক্ত প্রথম সূত্রটির মধ্যেই অন্তর্নিহিত রহিয়াছে, এরূপ দেখা যায়।

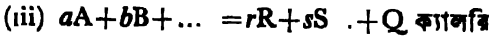
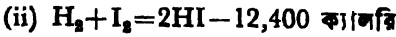
তাপ-উদ্‌গারী ও তাপ-শোষক পরিবর্তন ঃ (Exothermic and Endothermic Changes) : যে-সকল রাসায়নিক বিক্রিয়ায় তাপ উদ্ভূত হয় তাহাদের তাপ-উদ্‌গারী (exothermic) বিক্রিয়া এবং যে-সকল বিক্রিয়াকালে তাপ শোষিত হয় তাহাদের তাপ-শোষক (endothermic) বিক্রিয়া বলা হয়। যদি কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়া তাপ-শোষক প্রকৃতিবিশিষ্ট হয় তাহা হইলে উহার বিপরীত বিক্রিয়াটির প্রকৃতি তাপ-উদ্‌গারী হইবে এবং অনুরূপভাবে, তাপ-উদ্‌গারী বিক্রিয়ার বিপরীত বিক্রিয়া অবশ্যই তাপ-শোষক প্রকৃতিবিশিষ্ট হইবে। সকল ক্ষেত্রে না হইলেও সাধারণতঃ এইরূপ লক্ষ্য করা যায় যে, তাপ-উদ্‌গারী বিক্রিয়া-সমূহ প্রবল ও স্বতঃস্ফূর্তভাবে (spontaneously) ঘটিয়া থাকে।

বিক্রিয়া তাপ (Heat of Reaction) **ঃ** রাসায়নিক সমীকরণ দ্বারা বিভিন্ন বিকারক ও বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থের যে সহগ সূচিত হয় মোল-সংখ্যার সেই অনুপাতে কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়া সুসম্পূর্ণ করিলে যত ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয় তাহাকে ঐ বিক্রিয়ার **বিক্রিয়া তাপ** (Heat of reaction) বলা হয়। বিক্রিয়া তাপের সাধারণ সংকেত হইল Q ; এবং ইহা রাসায়নিক সমীকরণের ডাহিনে লেখা হয়

[(iii) দ্রষ্টব্য] ; সুতরাং উল্লিখিত সংজ্ঞা অনুসারে তাপ উদ্ভূত হইলে Q ধনাত্মক (+) হইবে এবং তাপ শোষিত হইলে Q ঋণাত্মক (−) হইবে।

(i) $H_2+Cl_2=2HCl+44,100$ ক্যালরি

(ii) $H_2+I_2=2HI-12,400$ ক্যালরি

(iii) $aA+bB+\ldots=rR+sS\ .+Q$ ক্যালরি

(i) সমীকরণে বুঝা যায় যে 2 মোল HCl উৎপাদন করিতে 44,100 ক্যালরি তাপ নির্গত হয় এবং, (ii) সমীকরণে বুঝা যায় যে, 2 মোল HI উৎপাদনে 12,400 ক্যালরি তাপ শোষিত হয়।

দ্রষ্টব্য যে, এই সংকেত তাপগতি বিজ্ঞানে ব্যবহৃত q সংকেতের সম্পূর্ণ উল্টা। কারণ, q=শোষিত তাপ ; অপরপক্ষে Q = উদ্‌গারিত তাপ (১৩৪ পৃঃ দ্রষ্টব্য)।

সুতরাং, $$Q=-q \qquad \ldots \qquad (9.1)$$

বিক্রিয়া-তাপ পরিমাপ পদ্ধতি (Measurement of Heat of Reaction) : যে-সকল বিক্রিয়া যথেষ্ট দ্রুতগতিতে ও সুনির্দিষ্ট পথে সুসম্পন্ন হইয়া থাকে কেবলমাত্র তাহাদের ক্ষেত্রেই বিক্রিয়া-তাপ সরাসরি পরিমাপ করা সম্ভব হয় ; সাধারণতঃ, ক্যালোরিমিটার-ঘটিত পরীক্ষাদির সাহায্যে এইরূপ পরিমাপ করা হইয়া থাকে। বিকারক পদার্থসমূহ কঠিন বা তরল হইলে ক্যালোরিমিটারের অভ্যন্তরে উহাদের পারস্পরিক বিক্রিয়া ঘটানো হয় (অথবা, কোন এক বা একাধিক বিকারক গ্যাসীয় হইলে, বোমার (bomb) মত আবদ্ধ পাত্র ব্যবহার করা হয়) এবং ক্যালোরিমিটারটিকে জলপূর্ণ একটি বড় পাত্রে সম্পূর্ণ নিমজ্জিত রাখা হয়। অতঃপর বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ হইবার পরে পাত্রটির জলের তাপমাত্রা-বৃদ্ধি পরিমাপ করা হয় এবং ব্যবহৃত যন্ত্রের বিভিন্ন অংশের তাপগ্রাহিতা জানা থাকিলে পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে বিক্রিয়া-তাপ গণনা করা যাইতে পারে।

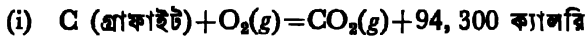
সাম্য-ধ্রুবক হইতে বিক্রিয়া-তাপ (Heat of Reaction from Equilibrium Constant) : বিক্রিয়া-তাপ নির্ধারণ করিতে হইলে তাপ-রাসায়নিক পদ্ধতি (ক্যালরিমিতি) অবলম্বন না করিলেও চলে ; একাধিক বিভিন্ন তাপমাত্রায় কোন বিক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবক সম্পর্কিত তথ্যাদি হইতেও বিক্রিয়া-তাপ গণনা করা যাইতে পারে। দশম অধ্যায়ে বিক্রিয়া-আইসোকোর (reaction isochore) সংক্রান্ত আলোচনায় এই বিষয়ে আলোকপাত করা হইয়াছে।

প্রচলিত প্রতীক ও রীতি (Notations & Conventions) : তাপ-রসায়নে দুই প্রকার প্রতীকই ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয় : (i) প্রাচীন বা তাপ রাসায়নিক ধারা, Q-প্রতীক ; এবং (ii) আধুনিক বা তাপগতীয় ধারা, ΔH-প্রতীক। [এই প্রসঙ্গে পৃঃ ১৩৮ অবশ্যই দ্রষ্টব্য।]

(১) **প্রাচীন ধারার প্রতীক** (Classical Symbols) : প্রাচীন ধারা অনুসারে বিক্রিয়ায় উদ্ভূত তাপকে বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থসমূহের পার্শ্বে ধনাত্মক চিহ্ন (+) দ্বারা এবং বিক্রিয়ায় শোষিত তাপকে ঋণাত্মক চিহ্ন (—) দ্বারা সূচিত করা হয়। উপরন্তু পদার্থগুলির ভৌত অবস্থা—যথা কঠিন (s), তরল (l), গ্যাসীয় (g), এবং বহুরূপতা — যথাযোগ্য সংকেত দ্বারা নির্দেশ করা হয়।

(i) C (গ্রাফাইট) $+O_2(g)=CO_2(g)+94,300$ ক্যালরি

(ii) $\frac{1}{2}N_2+\frac{1}{2}O_2=NO-21{,}600$ ক্যালরি

(iii) $a\,A+bB+\ldots = rR+sS+\ldots+Q$ Calories,

উপরের দুইটি উদাহরণ দ্বারা এই ধারার ব্যবহার পরিষ্কার বোঝা যাইবে। প্রথম সমীকরণটিতে বোঝা যায় যে, গ্রাফাইটের দহন দ্বারা এক মোল কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাস উৎপাদন করিলে 94,300 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয়, পক্ষান্তরে এক মোল নাইট্রিক অক্সাইড তৈয়ারী করিতে 21,600 ক্যালরি শোষিত হয়। এই সমীকরণ দুইটীতেই g সূচকটী না দিলেও চলে, কারণ তাপ রাসায়নিক সমীকরণগুলি সাধারণতঃ প্রমাণ অবস্থাতেই (25°C, 1 বায়ুচাপ) প্রযোজ্য এবং এই অবস্থায় O_2, CO_2, N_2 ও NO ইহারা সকলে গ্যাসীয় দশায় থাকে। কোন পদার্থ লঘু-দ্রবণ অবস্থায় থাকিলে উহার প্রতীকের সহিত '*aq.*' সূচক ব্যবহার করা হয়। কোন কোন গ্রন্থকার 1000 গ্রাম-ক্যালোরি পরিমাণ তাপ বুঝাইতে Cal, বা Kcal, অথবা Kg.Cal সূচক ব্যবহার করিয়া থাকেন।

এই প্রাচীন ধারায় সামান্য একটু ত্রুটি আছে। স্থির চাপে Q এর মান যাহা হইবে, স্থির আয়তনে তাহা হইবে না, সুতরাং, Q এর মান Q_v কিম্বা Q_p ইহা পরিষ্কার উল্লেখ করা প্রয়োজন। আধুনিক তাপগতীয় রীতিনীতি আসার পূর্ব্বে সাধারণত Q বলিতে Q_v-ই বুঝাইত এবং এই Q_v-এর তাপগতীয় সার্থকতা হইল যে ইহা $\triangle E$ এর সঙ্গে সম্পর্কিত (সমীকরণ নং 8.5) ; অর্থাৎ,

$$(\triangle E)_v=q_v=-Q_v \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (9.2)$$

(২) **আধুনিক ধারার প্রতীক** (Modern Symbols) : আধুনিক ধারার সহিত পূর্ব্বতন ধারার পার্থক্য এই যে, আধুনিক তাপগতিবিজ্ঞানে স্থির চাপে বিক্রিয়া সম্পাদন করা কিম্বা প্রকাশ করা, ইহাই রীতি। যেহেতু, তাপ রসায়নকে আধুনিক ধারায় তাপগতি বিজ্ঞানের অংশ হিসাবে গণ্য করা হয়, সুতরাং Q_v-এর জায়গায় Q_p-এর ব্যবহারই স্বাভাবিক। কিন্তু Q_p প্রতীকের তাপগতিবিজ্ঞানে বিশেষ প্রচলন নাই। তাহার পরিবর্তে আছে $\triangle H$; উভয়ের সম্পর্ক ঘনিষ্ঠ (Eqn. 8.9) ;

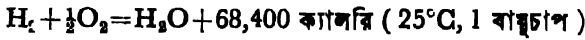
$$(\triangle H)_p=q_p=-Q_p \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (9\cdot3)$$

সুতরাং, স্থির চাপ বিক্রিয়া তাপকে ঋণাত্মক চিহ্নযুক্ত করিলে $\triangle H$ এর মান

পাওয়া যায়। অর্থাৎ, তাপ উদ্গারি বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ΔH ঋণাত্মক (—) ও তাপ শোষক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ΔH ধনাত্মক (+) হয়। ΔH-কে এন্‌থ্যালপি পরিবর্তন কিম্বা তাপধের বৃদ্ধি বলা হয় (পৃঃ ১৩৮)। আধুনিক তাপ রসায়নে সমস্তই ΔH-এর মাধ্যমে প্রকাশ করা হয়। এমন কি অনেক আধুনিক গ্রন্থকার বিক্রিয়া তাপ ও ΔH (তাপধের বৃদ্ধি) সমঅর্থে ব্যবহার করেন। সুতরাং প্রাচীন ধারায় যাহা লেখা হয়:—

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O+68{,}400 \text{ ক্যালরি } (25°C, 1 \text{ বায়ুচাপ})$$

আধুনিক ধারায় তাহা লেখা হয়:—

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l), \qquad \Delta H^0_{298}=-68{,}400 \text{ ক্যালরি}$$

কারণ, সিস্টেমটি সমীকরণের বাম পার্শ্ব হইতে দক্ষিণ-পার্শ্বে পরিবর্তিত হইবার সময় উহার তাপধের 68,400 ক্যালরি হ্রাস পাইয়াছে, অর্থাৎ, এই ক্ষেত্রে তাপধের হ্রাস $(-\Delta H)=68{,}400$ ক্যালরি। অন্য কথায় বলা যায়, বিক্রিয়ার সমীকরণটি আগে লিখিতে হইবে এবং ΔH-এর মান (অর্থাৎ এই ক্ষেত্রে স্থির চাপ অবস্থায় Q-এর ঋণাত্মক চিহ্নযুক্ত মান) পৃথক ভাবে উল্লেখ করিতে হইবে। ΔH^0_{298}-এর অর্থ হইল এই যে, বিকারক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থসমূহ আদর্শ অবস্থায় (under standard condition) আছে, অর্থাৎ 1 বায়ুচাপ ও 25°C তাপমাত্রায় সর্বাধিক স্থায়ী আকারে উহারা বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করিতেছে।

তাপ-সমষ্টির নিত্যতা সূত্র: হেস্‌ সূত্র (Hess's Law of Constant Heat Summation): বহু বৎসরব্যাপী নিরলস পরীক্ষামূলক গবেষণার ফলে বিজ্ঞানী হেস্ (Hess) প্রমাণ করেন যে, কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার প্রারম্ভিক ও অন্তিম পদার্থ-সমূহের প্রকৃতি অপরিবর্তিত থাকিলে রাসায়নিক পরিবর্তনকালে উদ্ভূত বা শোষিত তাপের পরিমাণ বিক্রিয়ার হার অথবা মধ্যবর্তী যৌগসমূহের (intermediate compounds) প্রকৃতির উপরে নির্ভর করে না। এই তথ্যটি হেস্ সূত্রে (Hess's Law, 1840) নিম্নলিখিত ভাবে প্রকাশ করা হইয়াছে: **কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া একটী মাত্র পর্যায়ে, অথবা মধ্যবর্তী একাধিক পর্যায়ে সংঘটিত করা হইলে সকল ক্ষেত্রেই উদ্ভূত তাপের মোট পরিমাণ সর্বদাই সমান হইয়া থাকে, যদি অবশ্য প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থা সর্বক্ষেত্রে সমান হয়।**

অর্থাৎ (i) $\Sigma Q=$ মোট Q (অবস্থা ও রাস্তা-নিরপেক্ষ)

(ii) $\Sigma\Delta H=$ মোট ΔH (,, ,,) (9.4)

উদাহরণস্বরূপ, কার্বনের দহনে প্রথমে কার্বন মনোক্সাইড, অতঃপর সেই কার্বন মনোক্সাইডের দহনে কার্বন ডাইঅক্সাইড প্রস্তুত করিলে এই দুই পর্যায়ে উদ্ভূত তাপের

সমষ্টি কার্বনের সরাসরি কার্বন ডাইঅক্সাইডে রূপান্তরকালীন দহন-তাপের (heat of combustion) সমান হইয়া থাকে।

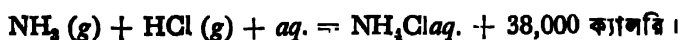
গ্যাসীয় অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের পারস্পরিক বিক্রিয়ায় অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের লঘু জলীয় দ্রবণ প্রস্তুতির বিক্রিয়া-তাপ গণনা করিলে হেস্ সূত্রটির সত্যতা সহজেই প্রতিপন্ন হইবে। এইরূপ গণনাকার্য দুইভাবে করা যাইতে পারে ; যেমন—

(ক) প্রথম পদ্ধতি—গ্যাসীয় অ্যামোনিয়া ও HCl গ্যাস মিশ্রিত করিয়া প্রথমে কঠিন অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড এবং অতঃপর উহাকে জলে দ্রবীভূত করিয়া অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের লঘু জলীয় দ্রবণ উৎপন্ন করা যাইতে পারে ; এই দ্বি-স্তর রূপান্তরের প্রত্যেক পর্যায়ের তাপীয় পরিবর্তন পরীক্ষার দ্বারা নির্ধারণ করা যায় :

$$NH_3\,(g) + HCl\,(g) = NH_4Cl\,(s) + 42{,}100 \text{ ক্যালরি}$$

$$NH_4Cl\,(s) + aq. = NH_4Cl\,aq. \;-3{,}900 \text{ ক্যালরি}$$

এই সমীকরণ দুইটিকে যোগ করিয়া আমরা পাই :

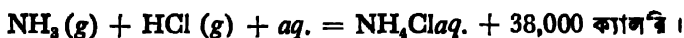
$$NH_3\,(g) + HCl\,(g) + aq. = NH_4Cl aq. + 38{,}000 \text{ ক্যালরি।}$$

(খ) দ্বিতীয় পদ্ধতি—পক্ষান্তরে, অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড পৃথকভাবে জলে দ্রবীভূত করিয়া অতঃপর এই দুইটি দ্রবণের পরস্পর মিশ্রণের ফলে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের জলীয় দ্রবণ উৎপন্ন করা যায়, এবং উহার প্রতিটি পর্যায়ের তাপীয় পরিবর্তন নির্ণয় করা যাইতে পারে :

$$NH_3\,(g) + aq. = NH_3\,aq. + 8{,}400 \text{ ক্যালরি}$$

$$HCl\,(g) + aq. = HCl aq. + 17{,}300 \text{ ক্যালরি}$$

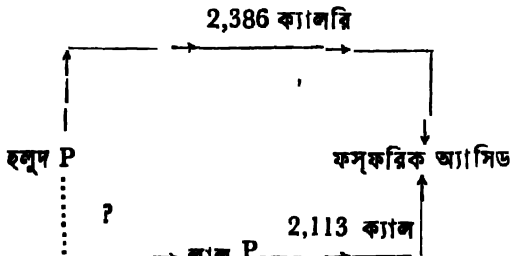
$$NH_3 aq. + HCl aq. = NH_4Cl aq. + 12{,}300 \text{ ক্যালরি}$$

উপরোক্ত সমীকরণ তিনটি যোগ করিলে আমরা পাই :

$$NH_3\,(g) + HCl\,(g) + aq. = NH_4Cl aq. + 38{,}000 \text{ ক্যালরি।}$$

লক্ষ্য করা যায়, পরীক্ষাগত ত্রুটী সাপেক্ষে উল্লিখিত উভয় পদ্ধতিতে উদ্ভূত তাপের মোট পরিমাণ পরস্পর সমান হইয়া থাকে।

হেস্ সূত্র ও তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্র (Hess's Law and the First Law of Thermodynamics : হেস্ সূত্রটি শক্তি-সংরক্ষণ সূত্র হইতে সরাসরি প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে ; প্রমাণ : ΔE এবং ΔH অবস্থা-নির্ভরক, সুতরাং ইহাদের মান মধ্যবর্তী অবস্থার উপর নির্ভর করে না। অবশ্য তৎসত্ত্বেও সেই সময়ে এই সূত্রটি বাস্তব পরীক্ষাদির দ্বারা আবিষ্কার করিতে হইয়াছিল। ইহার কারণ, শক্তি-সংরক্ষণ সূত্রটি অর্থাৎ তাপগতি বিজ্ঞানের প্রথম সূত্রটি তৎকালীন রসায়নবিদ-গণের নিকট অলঙ্ঘনীয় শাশ্বত সত্যরূপে প্রতিষ্ঠিত হয় নাই।

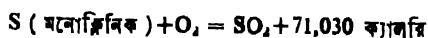
হেস্ সূত্রের প্রয়োগ (Application of Hess's Law) : হেস্ সূত্রটির প্রধান সার্থকতা হইল দুই প্রকার :—(*i*) হেস্ সূত্রের সত্যতার ফলে সাধারণ বীজগাণিতিক সমীকরণের ন্যায় তাপরাসায়নিক সমীকরণের ক্ষেত্রেও যোগ, বিয়োগ অপনয়ন প্রভৃতি সাধারণ প্রক্রিয়াসমূহ অবলম্বন করা চলে। (*ii*) বিক্রিয়ার মন্থরতা বা অসম্পূর্ণতার দরুণ যে-সকল রাসায়নিক পরিবর্তনের বিক্রিয়া-তাপ পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা যায় না, তাহাদের ক্ষেত্রেও হেস্ সূত্রের প্রয়োগে অপ্রত্যক্ষভাবে বিক্রিয়া-তাপ গণনা করা যাইতে পারে। (উদাহরণ 1 ও 10 বিশেষ-ভাবে দ্রষ্টব্য।)

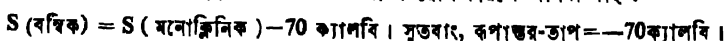
হেস্ সূত্র প্রয়োগের একটি বিশেষ দৃষ্টান্ত হইল কোন মৌলের একটি বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপে রূপান্তরকালীন উদ্ভূত **রূপান্তর-তাপ** (Heat of Transition) নির্ণয় করা, যাহা প্রত্যক্ষ পরিমাপ দ্বারা নির্ণয় করা অসম্ভব।

∴ হলুদ P————————→ লাল P+273 ক্যালরি।

হলুদ ফস্ফরাসের রূপান্তরের দৃষ্টান্তটি উল্লিখিত ছক অনুসারে আলোচনা করা যাইতে পারে। এই ক্ষেত্রে রূপান্তর-তাপ পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি পরিমাপ করা না যাইলেও হেস্ সূত্রের সাহায্যে তাহা নিম্নোক্তভাবে গণনা করা যায় : এক গ্রাম-পরমাণু হলুদ ফস্ফরাসের জারণে ফস্ফরিক অ্যাসিডের উৎপত্তিকালে 2,386 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয়। লাল ফস্ফরাসের ক্ষেত্রে অনুরূপ পরিবর্তনে 2,113 ক্যালরি তাপ পাওয়া যায়। সুতরাং হেস্ সূত্র হইতে বুঝা যায়, উল্লিখিত বিক্রিয়া-তাপ দুইটির অন্তরফল (অর্থাৎ 2,386−2,113=273 ক্যালরি) হলুদ ফস্ফরাসের লাল ফস্ফরাসে পরিবর্তনের রূপান্তর-তাপের সমান হইবে। অনুরূপভাবে, রম্বিক সালফারের মনোক্লিনিক সালফারে (উদাহরণ 1 দ্রষ্টব্য), অথবা গ্রাফাইটের হীরকে রূপান্তরের রূপান্তর-তাপ গণনা করা যাইতে পারে।

উদাহরণ 1. রম্বিক S ও মনোক্লিনিক S এর দহন-তাপ যথাক্রমে 70,960 ও 71,030 ক্যালরি। রূপান্তর-তাপ গণনা কর।

S (রম্বিক) $+O_2 = SO_2+70{,}960$ ক্যালরি

S (মনোক্লিনিক) $+O_2 = SO_2 + 71{,}030$ ক্যালরি

এখন, প্রথম সমীকরণটি হইতে দ্বিতীয় সমীকরণটি বিয়োগ করিলে আমরা পাই :

S (রম্বিক) $= S$ (মনোক্লিনিক) -70 ক্যালরি। সুতরাং, রূপান্তর-তাপ $= -70$ক্যালরি।

কোন কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া এত মন্থরগতি যে, তাহাদের বিক্রিয়া-তাপ ক্যালোরিমিটার-ঘটিত পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা সম্ভব হয় না। কিন্তু এই ধরণের অনেক বিক্রিয়া বিশেষ বিশেষ অনুঘটকের উপস্থিতিতে সাধারণ তাপ-মাত্রায়ই যথেষ্ট দ্রুতগতিতে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে। অনুঘটকটি যেহেতু অপরিবর্তিত থাকে, সুতরাং হেস্‌ সূত্র হইতে বুঝা যায় যে, অনুঘটকের উপস্থিতিতে সংঘটিত বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপই উহার প্রকৃত বিক্রিয়া তাপ। অনেক অসম্পৃক্ত জৈব যৌগের হাইড্রোজেন-সংযোজন-তাপ (Heat of Hydrogenation) এইভাবে নির্ণয় করা হইয়াছে।

গঠন-তাপ (Heat of Formation) : 1 **মোল** পরিমাণ কোন পদার্থ উহার সংগঠক মৌলসমূহ হইতে আদর্শ অবস্থায় উৎপাদনকালে যে পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হয়, তাহাকে বলা হয় পদার্থটির **গঠন-তাপ** Q_f (Heat of Formation)। উদাহরণস্বরূপ, '$C + O_2 = CO_2 + 94{,}300$ ক্যালরি সমীকরণটি হইতে বুঝা যায়, সংগঠক মৌলগুলি হইতে 1 মোল কার্বন ডাইঅক্সাইড প্রস্তুতিকালে 94,300 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয় , সুতরাং কার্বন ডাইঅক্সাইডের গঠন-তাপ, Q_f হইল 94,300 ক্যালরি। অনুরূপভাবে, 1 মোল হাইড্রোয়োডিক অ্যাসিড গ্যাস উৎপত্তিকালে 6,200 ক্যালরি তাপ শোষিত হয়। এখানে মনে করা যাইতে পারে, এইক্ষেত্রে—6,200 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হইতেছে, অর্থাৎ HI-এর গঠন-তাপ, Q_f হইল $-6{,}200$ ক্যালরি। আগেই বলা হইয়াছে যে আধুনিক তাপ রসায়নে Q—এর ব্যবহার ক্রমেই লোপ পাইতেছে ও তাহার বদলে $\triangle H$ ব্যবহৃত হইতেছে :

$$\text{যেহেতু } Q_p = -\triangle H\text{ , সুতরাং } Q_f = -\triangle H_f \qquad \ldots \quad \ldots \qquad (9.5)$$

সুতরাং, উপরের উদাহরণে গঠন-এনথ্যালপি বা গঠন-তাপধের $\triangle H_f$ হইবে —94,300 ক্যালরি (CO_2-র জন্য) এবং $+6{,}200$ ক্যালরি (HI-এর জন্য)। সুতরাং তাপ(+)হইলে তাপধের(−)হইবে এবং তদ্বিপরীত (*Vice Versa*)—ইহা খেয়াল রাখিতে হইবে।

যে-সকল যৌগের প্রস্তুতিকালে তাপ শোষিত হয়, তাহাদের **তাপ শোষক যৌগ** (endothermic compounds) এবং যাহাদের ক্ষেত্রে তাপ উদ্ভূত হয় তাহাদের **তাপ-উদ্‌গারী যৌগ** (exothermic compounds) বলে। সুতরাং তাপ-উদ্‌গারী ও তাপ-শোষক যৌগের গঠন-তাপ Q_f যথাক্রমে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক হইয়া থাকে। তিনটি নাইট্রোজেন অক্সাইড (N_2O, NO, NO_2)

হাইড্রায়োডিক অ্যাসিড, কার্বন ডাইসালফাইড, ওজোন, অ্যাসিটিলিন এবং কয়েকটি অসম্পৃক্ত হাইড্রোকার্বন, প্রভৃতি ব্যতীত সাধারণ পরিচিত প্রায় সকল যৌগই তাপ-উদ্গারী প্রকৃতিবিশিষ্ট। কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ যৌগের গঠন তাপ নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইল:

আদর্শ গঠন-তাপ, $Q_f = -\Delta H^\circ_{f298}$ (Kcal / মোল এককে প্রকাশিত)

C (হীরক)	0 4532	H_2S (g)	4.215
C (গ্রাফাইট)	0 00	NO_2	—8 091
CH_4 (g)	17·089	NO (g)	-21 600
C_2H_6 (g)	20·74	N_2O	--19 49
C_2H_4 (g)	—12·496	CS_2 (l)	--28 0
C_2H_2 (g)	—54·194	NH_3 (g)	11 04
C_6H_6 (g)	—19·820	H_2SO_4 (l)	193 75
CH_3OH (l)	57 02	HNO_3 (g)	35 34
C_2H_5OH (l)	66·356	CO (g)	26 416
H_2O (l)	68 317	CO_2 (g)	94 052
HF (g)	64 2	AgCl (s)	30 30
HCl (g)	22 063	NaCl (s)	97 755
HBr (g)	8 66	$ZnSO_4$ (s)	233 4
HI (g)	—6 20	NH_4NO_3 (s)	88 0

মৌলের গঠন তাপ (Heat of Formation of Elements): গঠন তাপের সংজ্ঞা দ্বারা বোঝা যায় যে, যে-কোন যৌগের গঠন-তাপ তাহার সংঘটক মৌলের আপেক্ষিকে গণনা করা হয়। অর্থাৎ, মৌলগুলিই হইল গঠন-তাপ বিচারে প্রমাণ অবস্থা। সাধারণতঃ কোন মৌলের বহুরূপতা থাকিলে তাহার সর্ব্বাপেক্ষা স্থায়ী আকারকে প্রমাণ অবস্থা বলিয়া মানা হয়। সুতরাং, এই তথ্যকে আমরা সংখ্যাগত বিচারে বলিতে পারি: সমস্ত মৌলের গঠন তাপ কিম্বা তাপধেয় শূন্য। অর্থাৎ,

$$Q_f = -\Delta H_f = 0 \text{ (মৌলের পক্ষে)} \quad \ldots \quad \ldots \quad (9\ 6)$$

প্রকৃত বিচারে ইহা অর্থহীন এবং একটি নকল ধারণা মাত্র, কিন্তু সংখ্যাগত গণনাতে ইহা সম্পূর্ণ সত্য ও খুবই সুবিধাজনক (১৫৯ পৃঃ দ্রষ্টব্য)।

গঠন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির উপযোগিতা (Usefulness of Heat of Formation Data): যৌগের গঠন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির নিজস্ব বিশেষ কোন গুরুত্বপূর্ণ তাৎপর্য নাই, কিন্তু উহাদের প্রধান উপযোগিতা হইল এই যে, কোন বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী সকল পদার্থের গঠন-তাপ জানা থাকিলে উহার বিক্রিয়া তাপ সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। এইজন্যই সম্ভাব্য সকল প্রকার রাসায়নিক

বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপের তালিকা প্রণয়নে অকারণ অধিক স্থান অপচয় না করিয়া বিভিন্ন যৌগের গঠন তাপের অপেক্ষাকৃত স্বল্পায়তন তালিকা প্রস্তুত করিলে ঐ একই উদ্দেশ্য সাধিত হইয়া থাকে। সুতরাং, গঠন-তাপ সংক্রান্ত একটি সুসম্পূর্ণ তালিকা প্রস্তুত করিলে তাহা হইতেই যৌগ ও মৌল ঘটিত যাবতীয় বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপ পাওয়া যাইতে পারে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই ধরণের তালিকার সাহায্যে কেবলমাত্র বাস্তব বিক্রিয়াসমূহই নহে, সম্ভাব্য যাবতীয় বিক্রিয়া, অথবা যে-সকল বিক্রিয়া অদ্যাপি অজ্ঞাত, তাহাদের বিক্রিয়া-তাপও নির্ধারণ করা যাইতে পারে।

গঠন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির সাহায্যে বিক্রিয়া-তাপ গণনার পদ্ধতি ১৬০ পৃষ্ঠায় উপযুক্ত দৃষ্টান্তসহ (উদাহরণ 2 এবং 3) আলোচনা করা হইয়াছে।

লবণের গঠন-তাপ (Heat of Formation of Salts) : কোন লবণের গঠন-তাপকে প্রকৃতপক্ষে অপেক্ষাকৃত সরল একাধিক বিক্রিয়ার তাপীয় ক্রিয়ার সমষ্টিগত ফল হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে। উদাহরণস্বরূপ, সোডিয়াম ও ক্লোরিন হইতে সোডিয়াম ক্লোরাইডের উৎপত্তি নিম্নলিখিত কয়েকটি পর্যায়ে ঘটিয়া থাকে বলিয়া মনে করা যাইতে পারে (*e* চিহ্নটি ইলেকট্রনের প্রতীক) :

1. (*a*) ও (*a'*) পর্যায়—ধাতব সোডিয়ামের সোডিয়াম পরমাণুঘটিত বাষ্পে রূপান্তর (*a* পর্যায়) ; গ্যাসীয় ক্লোরিনের পারমাণবিক অবস্থায় পরিবর্তন (*a'* পর্যায়)।

2. (*b'*) ও (*b*) পর্যায়—(*a*) পর্যায়ে প্রাপ্ত সোডিয়াম পরমাণু হইতে একটি ইলেকট্রনের বিচ্যুতির ফলে Na^+ আয়নের উৎপত্তি (*b*) পর্যায়) : (*a'*) পর্যায়ে প্রাপ্ত ক্লোরিন পরমাণুর সহিত একটি ইলেকট্রনের সংযোগে Cl^- আয়নের উৎপত্তি (*b'* পর্যায়)।

3. (*c*) ও (*d*) পর্যায়—পূর্ববর্তী পর্যায়ে প্রাপ্ত Na^+ আয়ন ও Cl^- আয়নসমূহের পারস্পরিক সংযোগে NaCl বাষ্পের উৎপত্তি (*c* পর্যায়) ; NaCl বাষ্পের ঘনীভবনে কঠিন NaCl গঠন (*d* পর্যায়)।

(*a*) Na (কঠিন) = Na (গ্যাস) − 26 কিলোক্যালরি,

(*a'*) $\frac{1}{2}Cl_2$ (গ্যাস) = Cl (গ্যাস) − 29 কিলোক্যালরি

(*b*) Na (গ্যাস) = $Na^+ + e$ − 119 কিলোক্যালরি ,

(*b'*) Cl (গ্যাস) + e = Cl^- + 22 কিলোক্যালরি

(*c*) $Na^+ + Cl^-$ = NaCl (গ্যাস) +128 কিলোক্যালরি

(*d*) NaCl (গ্যাস) = NaCl (কঠিন) +52 কিলোক্যালরি

উল্লিখিত পর্যায়গুলির ফলাফল যোগ করিয়া আমরা পাই :

Na (কঠিন) + $\frac{1}{2}Cl_2$ (গ্যাস) = NaCl (কঠিন) +98 কিলোক্যালরি।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, *b'*, *c* ও *d* হইল তাপ-উদ্গারী পর্যায়, যাহাদের মিলিত প্রভাব *a*, *a'* ও *b* তাপ-শোষক পর্যায় তিনটির মিলিত প্রভাব অপেক্ষা অধিক বলিয়া প্রকৃত গঠন-তাপের মান ধনাত্মক হইয়াছে।

ধাতু ও অধাতুর পারস্পরিক সংযোগে লবণ গঠনকালীন উল্লিখিতরূপ পর্যায়-ক্রমকে **বর্ণ-হাবের চক্র** (Born-Haber Cycle) বলা হয়। এই তত্ত্বীয় পদ্ধতির সাহায্যে কেলাসিত লবণের গঠন-কাঠামোঘটিত শক্তি (lattice energy) (*c* ও *d* পর্যায়ের তাপীয় ক্রিয়ার সমষ্টি) গণনা করা যাইতে পারে (অর্থাৎ, গঠন-কাঠামো-ঘটিত শক্তি=গঠন-তাপ $-a-a'-b-b'$)।

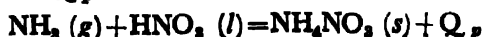
এখানে লক্ষ্য করিতে হইবে যে, ক্ষারীয় ধাতুর (alkali metals) লবণের তুলনায় সম্ভ্রান্ত ধাতুর (noble metal) লবণের গঠন-তাপ অপেক্ষাকৃত কম হইয়া থাকে। উল্লিখিত পর্যায়গুলি বিশ্লেষণ করিলে বুঝা যায়, (*b*) পর্যায়টি অর্থাৎ আলোচ্য ধাতুর ইলেক্‌ট্রন-গ্রাহিতার (electron affinity) পার্থক্যই ইহার মূল কারণ। উদাহরণ-স্বরূপ, তড়িৎ-রাসায়নিক পর্যায় (electro-chemical or electromotive series) অনুসারে সোডিয়াম অপেক্ষা সিলভার সম্ভ্রান্ততর বলিয়া লক্ষ্য করা যায় যে, সিলভারের ইলেক্‌ট্রন-গ্রাহিতার মান (173.7 কিলোক্যালরি) সোডিয়ামের অনুরূপ মান (119 কিলোক্যালরি) অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে এবং এই কারণেই সোডিয়াম লবণ অপেক্ষা সিলভার লবণের গঠন-তাপ অপেক্ষাকৃত কম হয়।

লবণের গঠন-তাপ, $-\Delta H_f$

ঋণাত্মক মৌলটির প্রতি গ্রাম-পরমাণুর জন্য কিলোক্যালোরি এককে প্রকাশিত

ধাতু	ক্লোরাইড	আয়োডাইড	অক্সাইড	ক্লোরাইড *aq.*
পটাসিয়াম	105	79	186	418
সোডিয়াম	98	70	199	407
ক্যালসিয়াম	104	64	152	354
অ্যালুমিনিয়াম	56	24	129	265
জিঙ্ক	49	25	85	160
লেড	43	20	52	84
হাইড্রোজেন	41	−6	66	83
কপার (আস্‌)	33	16	40	49
সিলভার	30	15	7	31
গোল্ড (ইক্‌)	10	2	—	—

গাণিতিক প্রশ্ন সমাধানে গঠন-এন্‌থ্যালপি (ΔH_f) বা গঠন-তাপের গুরুত্ব (Importance of Enthalpy of Formation or Heat of Formation in Solving Numerical Problems) :—তাপরাসায়নিক গণনা ΔH_f-এর ব্যবহারে খুবই সহজ হয়। ধরা যাক, আমাদের নীচের সমীকরণের স্থির চাপে বিক্রিয়া তাপ Q_p গণনা করিতে হইবে।

$$NH_3\,(g)+HNO_3\,(l)=NH_4NO_3\,(s)+Q_p$$

এই সমীকরণে গঠন তাপধের (ΔH_f)-এর মানগুলি বসাইলেই আমরা উত্তর

পাইব। পৃঃ ১৬৩-এর তালিকা অনুসারে ΔH_f ($= -Q_f$)-এর মান এই সমীকরণে বসাইলে পাওয়া যাইবে :—

$$(-11.04)+(-35.34)=(-88.0)+Q_p$$

$$\therefore Q_p=+41.62\ ; \quad \therefore \Delta H=-Q_p=-41.62 \text{ ক্যালরি}$$

সুতরাং **সূত্রটি** হইল : যে কোন সমীকরণে ΔH_f এর মান বসাইলে সমীকরণের সাম্যতা বজায় থাকে ; অবশ্য মৌলের $\Delta H_f=0$ ধরিতে হইবে (eqn. 9.6)। এই সূত্রটির তাত্ত্বিক ব্যাখ্যা তাপগতি বিজ্ঞানের প্রথম সূত্র (অর্থাৎ শক্তি-সংরক্ষণ সূত্র) হইতে পাওয়া অতি সহজ। যে কোন পদার্থের ΔH_f-এর মান হইল তাহার সংঘটক মৌলের অপেক্ষা অতিরিক্ত শক্তি, সুতরাং মৌলের $\Delta H_f=0$ এবং যৌগের ΔH_f-এর মান যে কোন সমীকরণে বসান চলিতে পারে, ইহাতে সাম্যতার কোন প্রকার হানি হইবে না।

তাপ-রাসায়নিক বিবিধ গণনায় এই অতি গুরুত্বপূর্ণ পদ্ধতিটি ছাত্র-ছাত্রীদের বিশেষভাবে আয়ত্ত করা প্রয়োজন। নিম্নে এতদ্বিষয়ক আরও কয়েকটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল।

উদাহরণ 2. কার্বন ডাইসালফাইড, সালফার ও কার্বনের দহন-তাপের মান যথাক্রমে 265,100 ক্যালরি, 71,080 ক্যালরি ও 94,300 ক্যালরি। কার্বন ডাইসালফাইডের গঠন-তাপ গণনা কর।

$$CS_2+3O_2 = CO_2+2SO_2+265,100 \text{ ক্যালরি} \quad \text{(i)}$$

$$S+O_2 = SO_2+71,080 \text{ ক্যালরি} \quad \text{(ii)}$$

$$C+O_2 = CO_2+94,300 \text{ ক্যালরি} \quad \text{(iii)}$$

(ii) ও (iii) নং সমীকরণদ্বয় হইতে বুঝা যায় যে, SO_2 ও CO_2-এর ΔH_f এর মান যথাক্রমে —71,080 ও —94,300 ক্যালরি। ধরা যাউক, কার্বন-ডাইসালফাইডের ΔHf-এর সংকেত হইল $\Delta Hf\ (CS_2)$। এখন (i) নং সমীকরণে গঠন-তাপদ্বয়ের এই মানসমূহ প্রয়োগ করিলে আমরা পাই—

$$\Delta H_f\,(CS_2)+0=-94,300+2\times(-71,080)+265,100 \text{ ক্যালরি ;}$$

অর্থাৎ $\Delta Hf(CS_2)=28,640$ ক্যালরি

সুতরাং, গঠন-তাপ $= -$ গঠন-তাপধর $= -\ \Delta H_f(CS_2)= -28,640$ ক্যালরি, অর্থাৎ কার্বন ডাইসালফাইড তাপ-শোষক পদার্থ।

উদাহরণ 3. ১৫৭ পৃষ্ঠার তালিকায় প্রদত্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে বায়ু ও জল হইতে অ্যামোনিয়াম নাইট্রেট সংশ্লেষণের কাল্পনিক বিক্রিয়ায় কত তাপ উদ্ভূত হইবে গণনা কর।

আলোচ্য সংশ্লেষণের সম্ভাব্য সমীকরণটি হইল :

$$N_2+\tfrac{1}{2}O_2+2H_2O(l)=NH_4NO_3(s)+Q \text{ ক্যালরি}$$

এখন, $\Delta Hf_{N_2}=0$, $\Delta Hf_{H_2O(l)}=-68,317$ ক্যালরি এবং $\Delta Hf_{NH_4NO_3(s)}=-88,000$ ক্যালরি। উল্লিখিত সমীকরণে এই মানগুলি বসাইলে আমরা পাই : $Q=-48,634$ ক্যালরি, অর্থাৎ বিক্রিয়াকালে 48,634 ক্যালরি তাপ শোষিত হইবে।

দহন-তাপ (Heat of Combustion) : 1 মোল পরিমাণ কোন পদার্থ অক্সিজেনের মধ্যে সম্পূর্ণরূপে দহন করিলে যে পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হয় তাহাকে পদার্থটির দহন-তাপ বলা হয়। উদাহরণস্বরূপ বলা যায় : '$C_2H_5OH+3O_2=2CO_2+3H_2O+340,500$ ক্যালরি' সমীকরণটির অর্থ হইতেছে এই যে, এক মোল অ্যালকোহলকে যথেষ্ট পরিমাণ অক্সিজেনের মধ্যে সম্পূর্ণরূপে দহন করিলে 3,40,500 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয় এবং ইহাকেই অ্যালকোহলের দহন-তাপ বলে। কোন পদার্থের দহন-ক্রিয়া আবদ্ধ স্থানে (অর্থাৎ স্থির আয়তনে), অথবা উন্মুক্ত স্থানে (অর্থাৎ স্থির চাপে) সংঘটিত করা যাইতে পারে। বাস্তব পরীক্ষাদির পক্ষে স্থির আয়তনে দহন-ক্রিয়াই অধিকতর সুবিধা-জনক, কিন্তু পরীক্ষার ফলাফল সাধারণতঃ উপযুক্ত গণনার পর স্থির চাপ অবস্থার ক্ষেত্রে প্রকাশ করা হইয়া থাকে।

কোন যৌগের দহন-তাপ একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ ধ্রুবক, কারণ ইহা বাস্তব পরীক্ষাদির সাহায্যে সরাসরি পাওয়া যায় এবং দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে উহার সাহায্যে জৈব রসায়নের বহু গুরুত্বপূর্ণ তাপীয় পরিবর্তন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নলিখিত তালিকায় [25°C, 1 বায়ুচাপ, $H_2O(l)$] কয়েকটি অতি পরিচিত জৈব যৌগের গঠন-তাপ 'কিলোক্যালরি/মোল এককে প্রদত্ত হইয়াছে। কয়েকটি খাদ্যদ্রব্যের দহন-তাপের মানও কিলোক্যালরি/পাউণ্ড এককে দেওয়া হইয়াছে।

.থন (CH_4)	212·8 কিলোক্যা/মোল	·প্রাপাইল অ্যালকোহল	480·5 কি, ক্যা/মোল
থন (C_2H_6)	372·8 ,, ,,	বিউটাইল অ্যালকোহল	638·6 ,, ,,
াপেন (C_3H_8)	530·6 ,, ,,	গ্লিসারল	397·0 ,, ,,
উটেন (C_4H_{10})	687·9 ,, ,,	কেন সুগার (ইক্ষুচিনি)	1349·6 ,, ,,
থলীন (C_2H_4)	337 3 , ,,	চাউল	1650 কি, ক্যা/পাউণ্ড
াসিটিলিন(C_2H_2)	342·0 ,, ,,	তৈল ও চর্বি	3650 ,, ,,
থাইল অ্যালকোহল	173·6 ,, ,,	ঘনীভূত দুধ	1500 ,, ,,
াাইল অ্যালকোহল	326 7 ,, ,,	মাছ	1000 ,, ,,

দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির প্রয়োগ (Applications of Heat of Combustion data): দহন-তাপ সংক্রান্ত তাপ-রাসায়নিক তথ্যাদি বিভিন্ন উদ্দেশ্যে প্রয়োগ করা যাইতে পারে ; তন্মধ্যে কয়েকটি নিয়ে আলোচনা করা হইল :

(i) জ্বালানীর ক্যালরি-মান (Calorific value of fuels)

(ii) আহার্যের খাদ্যগুণ (Food value of diets)

(iii) শিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা (Maximum flame-temperature)

(iv) গঠন-তাপ গণনা (Calculation of heat of formation)

(v) বিক্রিয়া-তাপ গণনা (Calculation of heat of reaction)

(*i*) জ্বালানী ও (*ii*) খাদ্যদ্রব্যের ক্যালরি-মান : দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে কয়লা, পেট্রোলিয়াম প্রভৃতি বিভিন্ন জ্বালানীর ক্যালরি-মান দ্বারা উহাদের উৎকর্ষতা যাচাই করা হয় এবং বিভিন্ন জ্বালানীর গুণাগুণ নির্ধারণে ইহা একটি গতানুগতিক পদ্ধতি হিসাবে প্রচলিত। জ্বালানীর ক্যালরি-মান সাধারণতঃ ক্যালরি এককের পরিবর্তে বৃটিশ তাপীয় এককে (B. T. U.) প্রকাশ করা হয় (1 বৃটিশ তাপীয় একক=1 পাউণ্ড জলের তাপমাত্রা 1°F বৃদ্ধি করিতে যে পরিমাণ তাপ প্রয়োজন হয়, অর্থাৎ 252 ক্যালরি)।

খাদ্য ও পুষ্টি বিজ্ঞানে দহন-তাপ-সংক্রান্ত তথ্যাদির ব্যাপক ব্যবহার রহিয়াছে। ভুক্ত খাদ্য দেহাভ্যন্তরে দগ্ধ হয় এবং দহনকালে যে তাপশক্তি বিমুক্ত হয় তাহার দ্বারাই প্রাণিদেহের তাপমাত্রা ও মাংসপেশীর শক্তি বজায় থাকে। সাধারণ প্রাপ্ত-বয়স্ক মানুষের দিনে মোটামুটি 2000—3000 কিলোক্যালরি পরিমাণ শক্তি প্রয়োজন ; সুতরাং বিভিন্ন খাদ্যদ্রব্যের দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে একক-ভাবে কোন মানুষের, অথবা সমষ্টিগতভাবে কোন জাতির প্রয়োজনীয় খাদ্যদ্রব্যের পরিমাণ গণনা করা যাইতে পারে। অবশ্য সুষম আহার্য তালিকা নির্ধারণে ক্যালরিমান ছাড়া আরও অনেক বিষয় বিচার করা প্রয়োজন হয়, কিন্তু তদ্বিষয়ক আলোচনা এখানে অবান্তর। যাহাই হউক, ইহা উল্লেখযোগ্য যে, পাশ্চাত্য দেশ-গুলিতে মাথাপিছু গৃহীত দৈনন্দিন আহার্যের ক্যালরি-মান হইল প্রায় 3000 কিলোক্যালরি, আর ভারতবর্ষের ক্ষেত্রে অনুরূপ মান মাত্র 1600 কিলো-ক্যালরি। ইহাও লক্ষণীয় যে, চাউল, গম, প্রভৃতির তুলনায় তৈল ও চর্বি জাতীয় পদার্থের ক্যালরি-মান (অর্থাৎ দহন-তাপ) অনেক বেশী এবং এই জন্যই শীত-প্রধান অঞ্চলের অধিবাসীদের দেহ যথোচিত উষ্ণ রাখিতে এই শ্রেণীর খাদ্য অপেক্ষাকৃত অধিক পরিমাণে গ্রহণ করা প্রয়োজন হইয়া থাকে।

(*iii*) শিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা (Maximum flame temperature) দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির একটি বিশিষ্ট প্রয়োগ হইল শিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা নির্ধারণ। যে গ্যাসের দহন-ক্রিয়ার ফলে শিখার উৎপত্তি, তাহার দহন-তাপ এবং দহন-ক্রিয়ায় উৎপন্ন পদার্থসমূহের আপেক্ষিক তাপ জানা থাকিলে শিখার প্রজ্বলনে উদ্ভূত দহন-তাপের সাহায্যে উৎপন্ন পদার্থসমূহের তাপমাত্রা সর্বাধিক কত বৃদ্ধি পাইতে পারে তাহা সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, হাইড্রোজেনের দহনে উদ্ভূত দহন-তাপের সাহায্যে সম-আয়তন জলীয় বাষ্পের (দহন কার্যে ব্যবহৃত বায়ুর নাইট্রোজেন অংশের সহিত মিশ্রিত অবস্থায়) তাপমাত্রা

সর্বাধিক যতটা বৃদ্ধি করা যাইতে পারে, তাহাই হইবে হাইড্রোজেন-শিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা।

উদাহরণ 4. $H_2O(g)$-এর গঠন-তাপ 57,800 ক্যালরি এবং জলীয় বাষ্পের মোলার আপেক্ষিক তাপের গড় মান 9·3 ক্যালরি হইলে অম্ল-হাইড্রোজেন শিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা মোটামুটি গণনা কর।

দহন-তাপের সাহায্যে এক মোল জলীয় বাষ্পের তাপমাত্রা কত বৃদ্ধি পাইবে তাহা গণনা করিতে হইবে। আমরা জানি, তাপমাত্রা-বৃদ্ধি = উদ্ভূত তাপ/(আপেক্ষিক তাপ × আণবিক ওজন)। অতএব, এই ক্ষেত্রে তাপমাত্রা-বৃদ্ধি = 57,800/9.3 = 6200°C। অবশ্য বাস্তবক্ষেত্রে বিকীরণ-জনিত তাপ-হ্রাস, অসম্পূর্ণ দহন, তাপীয় বিয়োজন, ইত্যাদি বিভিন্ন কারণে শিখার প্রকৃত তাপমাত্রা ইহা অপেক্ষা অনেক কম হইয়া থাকে।

(iv) দহন-তাপের সাহায্যে বিক্রিয়া-তাপ গণনা : এই পদ্ধতির মূল নীতি হইতেছে, কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিকারক ও বিক্রিয়াজাত সকল পদার্থের দহন-তাপের মান তাপ-রাসায়নিক সমীকরণে বসাইলেও সমীকরণের উভয় পার্শ্বের সমতা বজায় থাকে, গঠন-তাপধের-এর (ΔH_f) ক্ষেত্রে ঠিক যেমনটি খাটে। $A+B=C+D+Q$ ক্যালরি সমীকরণটিতে A, B, C ও D-এর দহন তাপ যদি যথাক্রমে a, b, c ও d হয়, তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে :

$$\text{বিক্রিয়া-তাপ}, Q = (a+b)-(c+d) \quad \ldots \quad \ldots \quad (9.7)$$

গাণিতিক প্রশ্নাদি সমাধানে এই পদ্ধতিটির ব্যবহার অতি সহজ ও সুবিধাজনক ; সুতরাং ইহা বিশেষভাবে আয়ত্ত করা প্রয়োজন।

উদাহরণ 5. ইথেন, ইথিলীন ও হাইড্রোজেনের দহন-তাপের মান যথাক্রমে 370, 440 ক্যালরি, 333, 350 ক্যালরি ও 68,400 ক্যালরি। ইথিলীনকে ইথেনে বিজারণকালে উদ্ভূত তাপ গণনা কর।

$$C_2H_4+H_2=C_2H_6+Q \text{ ক্যালরি}$$

ইথিলীন, ইথেন ও হাইড্রোজেনের দহন-তাপের মান উল্লিখিত সমীকরণে বসাইলে আমরা পাই—

$$333,350+68,400=370,440+Q \text{ ক্যালরি}$$

$$\text{অর্থাৎ } Q=31,310 \text{ ক্যালরি}$$

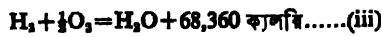
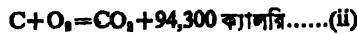
এই পদ্ধতিটির ব্যবহারকালে প্রথমেই উহার নীতি ব্যাখ্যা করা প্রয়োজন। অন্যান্য সাধারণ পদ্ধতিগুলি উল্লিখিত পদ্ধতিটির ন্যায় সরাসরি কার্যকরী না হইলেও অবশ্যই প্রয়োগ করা যাইতে পারে।

(v) দহন-তাপের সাহায্যে গঠন-তাপ গণনা : গঠন-তাপ যেহেতু বিক্রিয়া-তাপের প্রকারভেদ মাত্র, অতএব দহন-তাপ সংক্রান্ত সমীকরণটির উপযুক্ত বীজগাণিতিক ব্যবহার দ্বারা গঠন-তাপের মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নে একটি উদাহরণ দ্বারা পদ্ধতিটি বুঝানো হইল :

উদাহরণ 6. ইক্ষু শর্করা, হাইড্রোজেন ও কার্বনের দহন-তাপের মান যথাক্রমে 1,243,00 ক্যালরি, 68,360 ক্যালরি ও 94,300 ক্যালরি। ইক্ষু-শর্করার গঠন-তাপ গণনা কর।

$$C_{12}H_{22}O_{11}+12O_2=12CO_2+11H_2O+1,243,000 \text{ ক্যালরি}......(i)$$

$$C+O_2=CO_2+94,300 \text{ ক্যালরি}......(ii)$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O+68,360 \text{ ক্যালরি}......(iii)$$

উপরোক্ত (ii) ও (iii) নং সমীকরণদ্বয় হইতে বুঝা যায় যে, CO_2 ও H_2O-এর গঠন-তাপদ্বয় (ΔH_f)-এর মান যথাক্রমে,—94,300 ক্যালরি ও —68,360 ক্যালরি। ΔH_f-এর এই মানসমূহ (i) নং সমীকরণে বসাইলে আমরা পাই,

ΔH_f (শর্করা) $+0=12\times(-94,300)-11\times(-68,360)-1,243,000$ ক্যালরি

অর্থাৎ, ΔH_f শর্করা $= -640,560$ ক্যালরি

আমরা জানি, গঠন-তাপ $= -\Delta H_f$, সুতরাং, ইক্ষু-শর্করার গঠন-তাপের মান হইল 640,560 ক্যালরি।

পরীক্ষার দ্বারা দহন-তাপ নিরূপণ (Experimental Determination of Heat of Combustion): দহন-তাপ নিরূপণ করিবার উদ্দেশ্যে সাধারণতঃ বিজ্ঞানী বার্থেলোর বম্ব ক্যালরিমিটার (Berthellot's Bomb Calorimeter) যন্ত্র ব্যবহার করা হয়; ইহার একটি মোটামুটি নক্সা 42 নং চিত্রে দেওয়া হইল। যন্ত্রটির মূল কার্যকরী অংশ হইল স্ক্রু-আকৃতির ঢাকনা বিশিষ্ট একটি সুদৃঢ় আধার V। ইস্পাত নির্মিত এই আধারটির ভিতরের অংশে গোল্ড বা প্লাটিনামের ন্যায় এমন কোন ধাতুর আস্তরণ দেওয়া থাকে যাহা জারিত হয় না। অপরিবাহী পদার্থ-পরিবেষ্টিত দুইটি প্লাটিনাম তার (*P, P*) ঢাকনার মধ্য দিয়া আধারটির ভিতরে প্রবেশ করানো থাকে এবং লোহার একটি সরু তারের কুণ্ডলী দ্বারা উহাদের পরস্পর যুক্ত করা হয়। ঢাকনাটিতে একটি ভাল্‌ব্‌ থাকে, যাহার সাহায্যে আধারটিতে প্রায় 25 বায়ুচাপে অক্সিজেন প্রবেশ করানো হয়। পরীক্ষণীয় পদার্থটির কোন নির্দিষ্ট ও জ্ঞাত ওজন-পরিমাণ একটি প্লাটিনাম নির্মিত ক্যাপসুলে (c) লইয়া লোহার তার-কুণ্ডলীটি পদার্থটির সংস্পর্শে রাখা হয়। সমগ্র যন্ত্রটি একটি জলপূর্ণ ক্যালরিমিটারে নিমজ্জিত রাখা হয় এবং লোহার তারকুণ্ডলীর মাধ্যমে তড়িৎ প্রবাহ চালনা করিয়া পদার্থটির দহন-ক্রিয়া শুরু করা হয়। লোহার তারটি জ্বলিয়া উঠে এবং বিগলিত অবশেষটি ক্যাপসুলে রক্ষিত

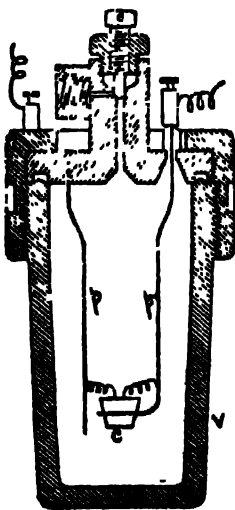



Fig. 42
বম্ব ক্যালরিমিটার

পদার্থের সংস্পর্শে আসিয়া (পরীক্ষণীয় পদার্থটি তরল হইলে উহাকে পাত্‌লা

কাচের দুই-মুখ-বন্ধ নলে রাখা হয়) উহাকে প্রজ্বলিত করে এবং অতিরিক্ত অক্সিজেন পাইয়া উহা সম্পূর্ণরূপে দগ্ধ হয়। ক্যালরিমিটারে রক্ষিত জলের তাপমাত্রার বৃদ্ধি লক্ষ্য করিয়া বম্ব-আকৃতির যন্ত্রটিকে উদ্ভূত তাপের পরিমাণ প্রচলিত পদ্ধতিতে গণনা করা হয়। অতঃপর ইহা হইতে লোহার তারের প্রজ্বলনে উদ্ভূত তাপ বাদ দিলে পরীক্ষণীয় পদার্থটির দহন-তাপ পাওয়া যায়। এই পরীক্ষাকালে ক্যালরিমিতিতে প্রচলিত সতর্কতাসমূহ অবশ্যই অবলম্বন করা একান্ত প্রয়োজন।

যে-সকল পদার্থের দহন-ক্রিয়া সুনির্দিষ্টভাবে সম্পূর্ণরূপে ঘটে তাহাদের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতিটি প্রযোজ্য। হ্যালোজেন-ঘটিত জৈব-যৌগসমূহের দহনে বিভিন্ন অবস্থায় বিভিন্ন পদার্থ উৎপন্ন হয় ; কাজেই উহাদের ক্ষেত্রে উল্লিখিত পদ্ধতিটি প্রযোজ্য নহে।

অন্যান্য প্রকার বিক্রিয়া-তাপ : যে সকল বিক্রিয়া-তাপ এ পর্যন্ত আলোচনা করা হইয়াছে তদ্ব্যতীত আরও অনেক ধরণের বিক্রিয়া-তাপ লক্ষিত হয় ; যেমন— হাইড্রোজেন-সংযোজন-তাপ (heat of hydrogenation), বিয়োজন-তাপ (heat of dissociation), জল-সংযোজন-তাপ (heat of hydration), স্ফটিকী-ভবন-তাপ (heat of crystallisation), ঊর্ধপাতন-তাপ (heat of sublimation) রূপান্তর-তাপ (heat of transition), ইত্যাদি। এই সকল তাপের নামকরণ হইতেই উহাদের অর্থ সহজেই বুঝা যায়। এই অধ্যায়ে আলোচিত বিভিন্ন সূত্রাদি এই ধরনের বিক্রিয়া-তাপের ক্ষেত্রেও সমভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে।

অতাত্ত্বিক তাপ-রাসায়নিক গণনা, বন্ধন-শক্তি (Empirical Thermo-chemical Calculations, Bond Energy) : অনেক ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে, কোন একটি প্রয়োজনীয় বিক্রিয়া-তাপের মান জ্ঞাত তাপ-রাসায়নিক তথ্যাদির সাহায্যে প্রচলিত গণনার দ্বারা কোনক্রমেই পাওয়া যায় না। এই সকল ক্ষেত্রে অনুমানভিত্তিক বিভিন্ন পদ্ধতির আশ্রয় গ্রহণ করিতে হয়। জৈব-যৌগসমূহের ক্ষেত্রে এই ধরণের অনুমানভিত্তিক কয়েকটি সূত্র প্রচলিত আছে ; এই সূত্রগুলির প্রয়োগ-ক্ষেত্র অবশ্য নিতান্তই সীমাবদ্ধ, কিন্তু ইহারা যথেষ্ট সঠিকভাবে প্রযুক্ত হইয়া থাকে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, যে-কোন হাইড্রোকার্বনের দহন-তাপের মান প্রতিটি কার্বনের জন্য 105,920 ক্যালরি (অ্যারোমেটিক হাইড্রোকার্বনের ক্ষেত্রে 107,160 ক্যালরি) এবং প্রতি জোড়া হাইড্রোজেনের জন্য 52,420 ক্যালরির (অ্যারোমেটিক যৌগের ক্ষেত্রে 51,780 ক্যালরি) সমষ্টির সমান হইয়া থাকে। এই তথ্যটি থর্নটন সূত্র (Thornton's Rule) নামে পরিচিত। হাইড্রোকার্বনসমূহের ক্ষেত্রে এই

সূত্রটি যথেষ্ট সঠিকভাবে প্রযুক্ত হইলেও অন্যান্য যৌগের ক্ষেত্রে ইহা (এবং অনুরূপ অন্যান্য সূত্র) ভ্রান্ত প্রতিপন্ন হইয়াছে।

বিজ্ঞানী পাউলিং (Pauling) এই প্রকার হাতুড়ে গণনা পদ্ধতির বদলে সাধারণ ও সার্বজনীন ভিত্তিতে এই সমস্যাটির আরও সন্তোষজনক সমাধান নির্ধারণে সক্ষম হন। তিনি এই ধারণা প্রকাশ করেন যে, যে-কোন অণুর মোট শক্তি উহার বিভিন্ন রাসায়নিক বন্ধনসমূহের মোট শক্তির সমান হইয়া থাকে। উদাহরণস্বরূপ, ইথিলীন অণুর শক্তি একটি C=C বন্ধন ও চারটি C—H বন্ধনের মোট শক্তির সমান। যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় কোন-কোন রাসায়নিক বন্ধন বিচ্ছিন্ন হয় এবং নূতন কোন বন্ধনের উৎপত্তি ঘটে, এবং বিক্রিয়া তাপের মান এই বন্ধনসমূহের শক্তির বীজগাণিতিক সমষ্টির সমান হইয়া থাকে। উদাহরণস্বরূপ, $C_2H_4+H_2=C_2H_6$ বিক্রিয়াটিতে ছয়টি C—H বন্ধন-শক্তি, ও একটি C—C বন্ধন-শক্তির সমষ্টি হইতে চারটি C—H বন্ধন-শক্তি, একটি C=C বন্ধন-শক্তি ও একটি H—H বন্ধন-শক্তির সমষ্টি বিয়োগ করিলে যে অন্তরফল পাওয়া যায় তাহাই এই বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া-তাপের মান হইবে। বন্ধন-শক্তির তালিকা হইতে উল্লিখিত বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া-তাপের মান গণনা করিলে পাওয়া যায় 29 কিলোক্যালরি এবং উহার পরীক্ষালব্ধ মান হইল 32.7 কিলোক্যালরি। কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ বন্ধন-শক্তির মান এইরূপ: C—C=58.6, H—H=103.4, C—H =87.3, C=C=100, O—H=110.2, C=O (অ্যালডিহাইড্)=149, C=O (কিটোন)=152, ইত্যাদি। যে-সকল অণুর গঠনে অনুনাদের (resonance) কোন ভূমিকা নাই তাহাদের ক্ষেত্রে বন্ধন-শক্তির ভিত্তিতে এইরূপ বিভিন্ন গণনার ফলাফল যথেষ্ট সন্তোষজনক হইয়া থাকে; অনুনাদিক অণুর (resonating molecules) ক্ষেত্রে গণনার ফলাফলকে অনুনাদ-শক্তি অনুযায়ী কিছুটা শুদ্ধীকরণ করা প্রয়োজন হয় (অনুনাদ বিষয়ে আলোচনার জন্য অষ্টবিংশতিতম অধ্যায় দ্রষ্টব্য)।

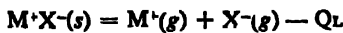
দ্রবণের তাপ-রসায়ন

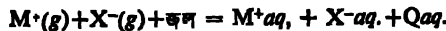
দ্রবণ তাপ (Heat of Solution) ; এক গ্রাম-অণু (1 মোল) পরিমাণ কোন দ্রাব্য পদার্থকে যদি যথেষ্ট পরিমাণ কোন দ্রাবকে এমনভাবে দ্রবীভূত করা হয় যাহাতে আরও অধিক লঘুকরণে দ্রবণটির তাপীয় অবস্থার কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটে, তাহা হইলে সেই দ্রবণ প্রস্তুতিকালে যে তাপ উদ্ভূত হয় তাহাকে দ্রাব্য পদার্থটির দ্রবণ-তাপ ($Q_{aq.}$ or $-\Delta H_{aq.}$) বলে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, এক

মোল হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড গ্যাসে 250 সি. সি. জল যুক্ত করিলে 16,500 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয় ; আরও 250 সি. সি. জল যুক্ত করিলে 450 ক্যালরি তাপ বিমুক্ত হয় ; আরও 500 সি. সি. জল যোগ করিলে আরও 300 ক্যালরি এবং অতঃপর আরও 1 লিটার জল দিয়া দ্রবণটিকে লঘু করিলে আরও 150 ক্যালরি তাপ নির্গত হয় ; ইহার পরেও দ্রবণটিকে অধিকতর লঘু করিলে উহার তাপীয় অবস্থার আর বিশেষ কোন পরিবর্তন লক্ষিত হয় না। সুতরাং হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের দ্রবণ-তাপ হইল $16,500+450+300+150=17,400$ ক্যালরি। এই দ্রবণ-তাপকে অনেক সময় **মোট দ্রবণ-তাপ** (Total Heat of Solution) বলা হয় ; পক্ষান্তরে, সীমিত ও সুনির্দিষ্ট পরিমাণ জলের ক্ষেত্রে উদ্ভূত দ্রবণ-তাপকে **খণ্ডিত দ্রবণ-তাপ** (Integral Heat of Solution) বলা হয়।

যদিও অধিকাংশ পদার্থেরই দ্রবণ প্রস্তুতিকালে সাধারণতঃ তাপ উদ্ভূত হইয়া থাকে, কিন্তু অ্যামোনিয়াম লবণ, পটাসিয়াম লবণ, প্রভৃতি কোন কোন পদার্থকে জলে দ্রবীভূত করিবার সময় তাপ শোষিত হয় (অর্থাৎ দ্রবণ-তাপের মান ঋণাত্মক হয়), এবং কোন কোন ক্ষেত্রে তাপ শোষণের মাত্রা এত অধিক হইয়া থাকে যে, তাপমাত্রা জলের হিমাংকের প্রায় কাছাকাছি পৌঁছায়। গাঢ় HCl-এ NH_4Cl দ্রবীভূত করিবার সময় এত অধিক তাপ শোষিত হয় যে, দ্রবণটির আধারের চারিদিকে বরফ জমে।

বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, তাত্ত্বিক বিচারে কোন পদার্থের দ্রবণ-তাপের মান দুইটি রাশির বীজগাণিতিক সমষ্টির সমান মনে করা যাইতে পারে, (i) তাপ-শোষক (endothermic) বিক্রিয়া, যেমন—স্ফটিক কাঠামোর বিভঞ্জন (গঠন-কাঠামো শক্তি, Lattice energy, Q_L) :

$$M^+X^-(s) = M^+(g) + X^-(g) - Q_L$$

এবং (ii) তাপ-উদ্‌গারী (exothermic) বিক্রিয়া, যেমন—গ্যাসীয় আয়নগুলির জল-সংযোজন-তাপ (heat of hydration $Qaq.$):

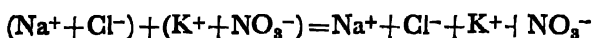
$$M^+(g)+X^-(g)+\text{জল} = M^+aq. + X^-aq.+Qaq.$$

উল্লিখিত পর্যায় দুইটির কোন্‌টিতে তাপীয় ক্রিয়া অধিক, তাহার উপর মোট ফলাফল নির্ভর করে। এইজন্য লক্ষ্য করা যায়, যে-সকল লবণের গঠন কাঠামো শক্তির মান অধিক ($Q_L > Qaq.$) তাহাদের দ্রবীভূত করিবার সময় তাপ শোষিত হয় (অর্থাৎ শীতলীকরণ ক্রিয়া)।

এতৎসম্পর্কে ল্য শ্যাতেলিয়ে'র নীতির (Le Chatelier principle দ্রষ্টব্য) একটি বিশেষ অনুসিদ্ধান্ত উল্লেখ করা যাইতে পারে। প্রায়-সম্পৃক্ত দ্রবণে কোন লবণ দ্রবীভূত করিলে যদি তাপ উদ্ভূত হয় তাহা হইলে তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে সেই লবণের দ্রাব্যতা হ্রাস পাইবে ; পক্ষান্তরে বলা যায়, প্রায়-সম্পৃক্ত দ্রবণে লবণটির দ্রবণ-তাপ ঋণাত্মক হইলে তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে এইরূপ লবণের দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাইবে। বস্তুতঃপক্ষে, ১৪ অধ্যায়ের 14.20 নং সমীকরণে সাম্য-

ধ্রুবকের (Equilibrium constant) পরিবর্তে দ্রাব্যতা ব্যবহার করিলে যে সমীকরণটি পাওয়া যায়, তাহার সাহায্যে কোন লবণের দ্রাব্যতার তাপমাত্রা-গুণাংক (Temperature coefficient of solubility) হইতে উহার দ্রবণ-তাপের মান, অথবা উহার বিপরীত বিষয় (*vice versa*) গণনা করা যাইতে পারে।

লবণ-দ্রবণের তাপীয় প্রশমন সূত্র (Law of Thermoneutrality of Salt Solution) : এই সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে : দুইটি অজৈব লবণের লঘু দ্রবণ পরস্পর মিশ্রিত করিলে যদি কোনরূপ অধঃক্ষেপন ক্রিয়া না ঘটে, তাহা হইলে মিশ্রণকালে কোন তাপীয় পরিবর্তন হয় না, অর্থাৎ তাপের শোষণ বা উদ্ভব কিছুই ঘটে না।

তড়িৎ-বিয়োজন তত্ত্বের ভিত্তিতে উল্লিখিত তথ্যের প্রকৃত কারণ সহজেই বুঝা যাইতে পারে। দুইটি লবণের (ধরা যাউক, NaCl ও KNO_3) দ্রবণ পরস্পর মিশ্রিত করিলে কোনরূপ বিক্রিয়াই ঘটে না, এবং এই কারণেই কোনরূপ তাপীয়

$$(Na^{+}+Cl^{-})+(K^{+}+NO_3^{-})=Na^{+}+Cl^{-}+K^{+}+NO_3^{-}$$

পরিবর্তন লক্ষিত হয় না। যদি কোন পদার্থের অধঃক্ষেপন ঘটে, তাহা হইলে সেইক্ষেত্রে সাধারণতঃ তাপীয় পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায় এবং মিশ্রণ-তাপের (heat of mixing) মান অধঃক্ষিপ্ত পদার্থটির দ্রবণ-তাপের সমান, কিন্তু বিপরীত চিহ্নযুক্ত হইয়া থাকে।

প্রশমন-তাপ (Heat of Neutralisation) : পরীক্ষা-নিরীক্ষার ফলে প্রশমন-তাপ সম্বন্ধে একটী গুরুত্বপূর্ণ তথ্য আবিষ্কৃত হইয়াছে : **যে-কোন তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের পারস্পরিক প্রশমন-তাপ** (Heat of Neutralisation) **সর্বদা মোটামুটিভাবে একটি ধ্রুবক রাশি হইয়া থাকে এবং তাহার মান হয় প্রায় 13,700 ক্যালরি।** ইহার কারণ অতি সহজেই ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। আয়ন-তত্ত্বের সাহায্যে বুঝা যায়, তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের পারস্পরিক প্রশমনকালে প্রকৃতপক্ষে যে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিয়া থাকে, তাহা হইল H^{+} ও OH^{-} আয়নের পারস্পরিক সংযোগে জলের উৎপত্তি। তথ্যটি নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$(Na^{+}+OH^{-})+(H^{+}+Cl^{-}) = Na^{+}+Cl^{-}+H_2O$$

সুতরাং প্রশমন-তাপের পরীক্ষামূলক মান প্রকৃতপক্ষে $H^{+}+OH^{-}=H_2O$ বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া-তাপের মানের (13,700 ক্যালরি) সমান। কয়েকটি সাধারণ অ্যাসিড ও ক্ষারের প্রশমন-তাপের মান নিম্নে তালিকাভুক্ত করা হইল।

অবশ্য অ্যাসিড ও ক্ষারের কোন একটি, অথবা দুইটিই মৃদু প্রকৃতির হইলে

প্রশমন-তাপের মান 13,700 ক্যালরি হইবে না। ধরা যাউক, অতি মৃদু কোন

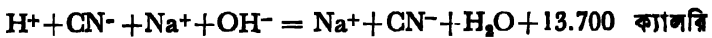
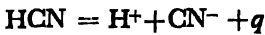
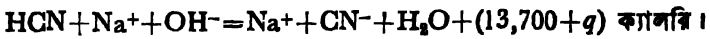
অ্যাসিড	ক্ষার	প্রশমন-তাপ
HCl	LiOH	13,700 ক্যালরি
HCl	NaOH	13,680 "
HCl	KOH	13,930 "
HNO_3	NaOH	13,690 "
HCl	NH_4OH	12,500 "
CH_3COOH	NaOH	13,300 "
CH_3COOH	NH_4OH	11,900 "
$\frac{1}{2}H_2S$	NaOH	3,800 "
$\frac{1}{2}H_2S$	NH_4OH	3,100 "
HCN	NaOH	2,900 "
HCN	NH_4OH	1,300 "
HF	NaOH	16,400 "

অ্যাসিড, যেমন—হাইড্রোসায়ানিক অ্যাসিডের দ্রবণকে কস্টিক সোডা দ্বারা প্রশমিত করা হইতেছে। এই বিক্রিয়ায় মাত্র 2,900 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হইয়া থাকে। হাইড্রোসায়ানিক অ্যাসিড প্রায় পুরাপুরিভাবে অবিয়োজিত অবস্থায় থাকে কাজেই এইক্ষেত্রে প্রশমন-ক্রিয়াটি দুইটি পর্যায়ে সম্পন্ন হয় বলিয়া মনে করা যাইতে পারে ; যেমন—HCN-এর তড়িৎ-বিয়োজন এবং অতঃপর উহার প্রশমন :

$$HCN = H^+ + CN^- + q$$

$$H^+ + CN^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + CN^- + H_2O + 13.700 \text{ ক্যালরি}$$

উপরোক্ত সমীকরণ দুইটিকে যোগ করিয়া আমরা পাই—

$$HCN + Na^+ + OH^- = Na^+ + CN^- + H_2O + (13,700 + q) \text{ ক্যালরি।}$$

আয়নীভবন-তাপ (heat of ionisation), q-এর মান সাধারণতঃ ঋণাত্মক হয় বলিয়াই মৃদু অ্যাসিড ও ক্ষারের প্রশমন-তাপের মান তীব্র অ্যাসিড ও ক্ষারের ক্ষেত্রের মান (অর্থাৎ 13,700 ক্যালরি) অপেক্ষা কম হইয়া থাকে। সুতরাং স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এক মোল HCN-এর আয়নীভবনের জন্য 13,700—2,900 =10,800 ক্যালরি তাপ প্রয়োজন হয়।

বিক্রিয়া-তাপের উপর পারিপার্শ্বিক অবস্থার প্রভাব
(Dependence of Heat of Reaction on External Conditions)

(ক) বাহ্যিক চাপের প্রভাব (Influence of External Pressure)—স্থির আয়তনে বিক্রিয়া-তাপ(Q_v) এবং স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপ (Q_p) এর সম্পর্ক ;

(i) তাপগতীয় প্রতিপাদন ঃ তাপধের (H)-এর সংজ্ঞা হইতে আমরা জানি (পৃঃ ১৩৮, Eqn. 8.7)—

$$H=E+PV$$

কোন বিক্রিয়ার যদি বিকারকদের তাপধের (H)-এর যোগফল হয় H_1, এবং বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থগুলির তাপধেরের যোগফল হয় H_2 এবং আভ্যন্তরীণ শক্তি হয় যথাক্রমে E_2 এবং E_1 এবং বিক্রিয়াটি স্থির চাপে সংঘটিত হয়, তাহা হইলে উপরের সমীকরণ অনুসারে পাওয়া যায় :—

$$H_2=E_2+PV_2 \quad \text{এবং} \quad H_1=E_1+PV_1$$

যদি বিকারকের মধ্যে n_1-সংখ্যক গ্যাসীয় অণু থাকে এবং বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থের মধ্যে n_2-সংখ্যক গ্যাসীয় অণু থাকে, তবে—

$$PV_2=n_2RT \quad \text{এবং} \quad PV_1=n_1RT$$

$$\text{সুতরাং, } H_2-H_1=E_2-E_1+(n_2-n_1)RT$$

যদি শেষ অবস্থা — প্রাথমিক অবস্থাকে Δ-চিহ্ন দ্বারা সূচিত করা হয় তবে পাওয়া যাইবে—

$$\Delta H=\Delta E+(\Delta n)RT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (9.8)$$

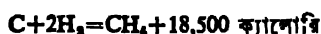
আমরা জানি : $\Delta H=q_p=-Q_p$(Eqn. 8·9 & 9·3)

এবং $\Delta E=q_v=-Q_v$(Eqn. 8.5 & 9.2)

$$\text{সুতরাং, } \quad Qp = Q_v - (\Delta n)RT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (9.9)$$

ইহাই স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপ ও স্থির আয়তনে বিক্রিয়া-তাপের মধ্যে সম্পর্ক।

উদাহরণ 7. 25°C তাপমাত্রায় স্থির চাপে মিথেনের গঠন-তাপ হইল 18,500 ক্যালরি। স্থির আয়তনে উহার গঠন-তাপের মান গণনা কর।

$$C+2H_2=CH_4+18{,}500 \text{ ক্যালোরি}$$

$Qp=18{,}500$ ক্যালরি, $R=2$ ক্যালরি, $T=298°K$;

n_2=বিক্রিয়ালব্ধ গ্যাসীয় পদার্থের মোল সংখ্যা$=1$; $n_1=2$

Δn=মোল-সংখ্যার মোট বৃদ্ধি$=n_2-n_1=1-2=-1$,

এখন $Q_p=Q_v-\Delta nRT$ সমীকরণে উল্লিখিত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$Q_v=18{,}500+(-1)\times 2\times 298=17{,}904$ ক্যালরি।

(ii) গ্যাস-ধর্মীয় প্রতিপাদন—এই সমীকরণটি গ্যাসের সাধারণ ধর্ম আলোচনা দ্বারাও সহজে প্রমাণ করা যায়। ধরা যাক, কোন বিক্রিয়া স্থির আয়তনে Q_v তাপ উদ্গার করে এবং এই বিক্রিয়ার ফলে গ্যাসীয় অণুর সংখ্যা (Δn) বৃদ্ধি পায়, সুতরাং চাপও বৃদ্ধি পায়। যদি এই অবস্থায় গ্যাসের উপরস্থ চাপ কমাইয়া পূর্বের চাপ P করা হয় তাহা হইলে সিস্টেমটির আয়তন বৃদ্ধি পাইবে।

যদি এই আয়তন বৃদ্ধি ΔV হয় তাহা হইলে সিস্টেমটি কার্য্য করিবে $P \times \Delta V = (\Delta n)RT$। এই কার্য্যে যে শক্তির প্রয়োজন হইবে তাহা যদি পূর্ব্বের যে তাপ উৎপন্ন হইয়াছিল তাহা হইতে লওয়া যায়, তাহা হইলে মোট শক্তি পাওয়া যাইবে—

$$\text{মোট উৎপন্ন তাপ} = Q_v - (\Delta n)RT$$

কিন্তু যদি এই একই বিক্রিয়াটি একটি ধাপে অর্থাৎ স্থির চাপে করা হয়, তাহা হইলে,

$$\text{মোট উৎপন্ন তাপ} = Q_p$$

শক্তি সংরক্ষণ সূত্র অনুসারে এই দুইটী মোট উৎপন্ন তাপ সমান হইবে।

$$\therefore Q_p = Q_v - (\Delta n)RT \quad \ldots \quad \ldots \quad (9.9)$$

সুতরাং Δn যদি $(+)$ হয় তবে $Q_p > Q_v$;
Δn যদি $(-)$ হয় তবে $Q_p > Q_v$; এবং
Δn যদি শূন্য হয় তবে $Q_p = Q_v$।

(খ) বিক্রিয়া-তাপের উপর তাপমাত্রার প্রভাব: (Temperature Dependence of Heat of Reaction): বিভিন্ন তাপমাত্রায় একই বিক্রিয়ার তাপীয় ক্রিয়া গণনা করা তাপ-রাসায়নিক নীতি প্রয়োগের অন্যতম গুরুত্বপূর্ণ উদাহরণ। ধরা যাউক, $Pb + \frac{1}{2}O_2 = PbO$ বিক্রিয়াটি স্থির চাপে দুইটি বিভিন্ন তাপমাত্রায় (যেমন, T_1 ও T_2) সম্পন্ন করা হইলে যথাক্রমে, Q_1, ও Q_2 তাপ উদ্ভূত হয়। এখন, নিম্নতর T_1 তাপমাত্রায় লেড ও অক্সিজেন লইয়া বিক্রিয়া আরম্ভ করিয়া উচ্চতর T_2 তাপমাত্রায় লেড অক্সাইড পাওয়া যাইতে পারে দুইভাবে। প্রথমতঃ, T_1 তাপমাত্রায় লেড ও অক্সিজেনের মধ্যে বিক্রিয়া ঘটাইয়া ঐ একই তাপমাত্রায় PbO উৎপন্ন করিয়া অতঃপর এই PbO-কে T_2 তাপমাত্রা অবধি উত্তপ্ত করা যাইতে পারে। এই পদ্ধতিতে উদ্ভূত তাপের মোট পরিমাণ হইল $Q_1 - Cp^*(T_2 - T_1)$; এখানে Cp^* হইল মিশ্রার্জের মোলার তাপের গড় মান, এবং মিশ্রার্জকে T_1 হইতে T_2 তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করিতে $Cp^*(T_2 - T_1)$ পরিমাণ তাপ প্রয়োজন হয়।

অপরপক্ষে, Pb ও $\frac{1}{2}O_2$-এর মিশ্রণকে প্রথমেই T_2 তাপমাত্রা অবধি উত্তপ্ত করিয়া লইয়া অতঃপর উহাদের পারস্পরিক বিক্রিয়া ঘটাইয়া এই উচ্চতর তাপমাত্রা T_2-তে মিশ্রার্জ পাওয়া যাইতে পারে। এই পদ্ধতিতে উদ্ভূত তাপের মোট পরিমাণ হইবে:—

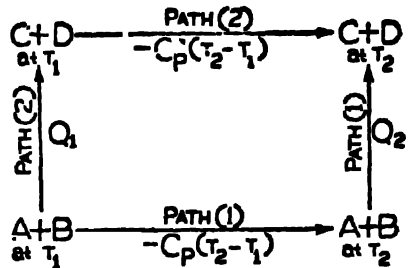



Fig 43—কির্শফ সমীকরণের চিত্রাপিত রূপ।

$Q_2 - Cp(T_2 - T_1)$; এখানে Cp হইল বিকারকসমূহ, অর্থাৎ ($Pb + \frac{1}{2}O_2$)-এর মোট মোলার তাপ।

এখন, উল্লিখিত উভয় ক্ষেত্রেই যেহেতু প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থা অভিন্ন অতএব শক্তি-সংরক্ষণ সূত্র বা হেস্-সূত্র অনুযায়ী বুঝা যায় যে, উভয় ক্ষেত্রের তাপীয় পরিবর্তন সমান হইবে। সুতরাং ;

$$Q_2 - C_p(T_2 - T_1) = Q_1 - Cp^*(T_2 - T_1)$$

অর্থাৎ, $Q_2 - Q_1 = (Cp - C_p^*)(T_2 - T_1) = -\Delta Cp(T_2 - T_1)$ (9.10)

উল্লিখিত সমীকরণে সিস্টেমের মোলার তাপ বৃদ্ধিকে ΔC_p দ্বারা সূচিত করা হইয়াছে। এই সমীকরণটিকে **কির্শফ সমীকরণ** (Kirchoff Equation) বলা হয়।

কির্শফ সমীকরণ প্রতিপাদনের বিকল্প পদ্ধতি (Alternative Derivation of Kirchoff Equation) : আপেক্ষিক তাপের তাপগতীয় সংজ্ঞা হইতে পূর্বোক্ত সমীকরণটি অতি সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। আমরা জানি, (পৃষ্ঠা ১৪৩) :

$$Cp = \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P \quad \therefore \Delta Cp = \Delta\left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P$$

ইহা লক্ষণীয় যে, $\Delta\partial H = \partial\Delta H$; কারণ, ক্যালকুলাসের একটি সুপরিচিত উপপাদ্য হইতে জানা যায়, অন্তরকলন যে পর্যায়ক্রমেই করা যাউক না কেন, ফলাফল একই হইয়া থাকে।

$$\therefore \text{ স্থির চাপে, } d\Delta H = \Delta Cp\, dT$$

উভয় পক্ষকে সুনির্দিষ্ট সীমার মধ্যে সমাকলিত (integrated) করিলে এবং ΔCp-কে তাপমাত্রা নিরপেক্ষ ধরিয়া লইলে আমরা পাই :

$$(\Delta H)_2 - (\Delta H)_1 = \Delta Cp\,(T_2 - T_1) \quad \ldots \quad \ldots \quad (9.11)$$

ইহাই কির্শফ সমীকরণ। যেহেতু স্থির চাপে ΔH বিক্রিয়া-তাপের ঋণাত্মক মানের সমান হইয়া থাকে, অতএব $\Delta H = -Qp$ লিখিলে এই সমীকরণটি পূর্বোল্লিখিত 9.10 নং সমীকরণের সহিত অভিন্ন হয়।

উদাহরণ 8. স্থির চাপে 100°C তাপমাত্রায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল 538 ক্যালরি/গ্রাম। জল ও জলীয় বাষ্পের Cp-এর গড় মান যথাক্রমে 1 ক্যালরি/গ্রাম এবং 8·1 ক্যালরি/মোল হইলে 150°C তাপমাত্রায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে বিক্রিয়াটিকে মোটামুটিভাবে লেখা যাইতে পারে : জল = জলীয় বাষ্প। প্রতি গ্রামের জন্য, $(\Delta H)_{150} = ?$, $(\Delta H)_{100} = 538$, জলের $cp = 1$, জলীয় বাষ্পের $cp = 8{\cdot}1/18$, $\Delta cp =$

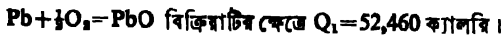
$0.45-1=-0.55$ এবং $T_2-T_1=150-100=50$। 9·11 নং সমীকরণে উল্লিখিত মানসমূহ বসাইয়া আমরা পাই :

$$(\Delta H)_{150}-538=-0{\cdot}55\times 50$$

অর্থাৎ $(\Delta H)_{150}=510{\cdot}5$ ক্যালরি/গ্রাম

অর্থাৎ, 150°C তাপমাত্রায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল 510·5 ক্যালরি/গ্রাম।

উদাহরণ 9. 18°C তাপমাত্রায় PbO-এর গঠন-তাপ হইল 52,460 ক্যালরি। লেড, অক্সিজেন ও লিথার্জের গড় আপেক্ষিক তাপ যথাক্রমে 0·032, 0·215 ও 0·052 হইলে 300°C তাপমাত্রায় PbO-এর গঠন-তাপ গণনা কর।

$Pb+\frac{1}{2}O_2=PbO$ বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে $Q_1=52,460$ ক্যালরি।

$Cp^*=$ লিথার্জের মোলার তাপ $=$ আণবিক ওজন $\times$ আপেক্ষিক তাপ $=223\times 0{\cdot}052=11{\cdot}6$।

$Cp=Pb$-এর পারমাণবিক ওজন $\times$ আপেক্ষিক তাপ $+\frac{1}{2}$(অক্সিজেনের আণবিক ওজন) $\times$ আপেক্ষিক তাপ $=207\times 0{\cdot}032+16\times 0.215=10{\cdot}06$।

$$\therefore\quad \Delta Cp=Cp^*-Cp=11{\cdot}6-10{\cdot}06=1{\cdot}54$$

$Q_2-Q_1=-\Delta Cp\ (T_2-T_1)$ সমীকরণটিতে উল্লিখিত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই : $Q_2=52,460-1.54\ (300-18)=52.026$ ক্যালরি।

রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতা ও বিক্রিয়া-তাপ (যৌগের স্থায়িত্ব) [Chemical Affinity and Heat of Reaction (Stability of Compounds]: লক্ষ্য করা যায় যে, অতিমাত্রায় তাপ-উদ্গারী বিক্রিয়াসমূহ যথেষ্ট দ্রুততার সহিত অনায়াসে সংঘটিত হইয়া থাকে এবং উৎপন্ন পদার্থসমূহ বিশেষ স্থায়ী প্রকৃতিবিশিষ্ট হয়। এই কারণে বিজ্ঞানী বার্থেলো (Berthelot) ও টম্‌সেন (Thomsen) অনুমান করেন যে, বিক্রিয়া-তাপকে রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতার পরিমাপ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে; অর্থাৎ কোন যৌগের গঠনকালে যত অধিক পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হইবে, উহার সংগঠক পরমাণুসমূহের পারস্পরিক সংযোগ প্রবণতা তত অধিক হইবে, অর্থাৎ যৌগটির স্থায়িত্বও তত বৃদ্ধি পাইবে।

উল্লিখিত ধারণাটির অসম্পূর্ণতা দুইটি অতি সহজ যুক্তির সাহায্যে বুঝা যাইতে পারে। প্রথমতঃ, যে-সকল তাপ-শোষক পদার্থ স্থায়ী প্রকৃতিবিশিষ্ট, তাহাদের গঠন-প্রণালী এই নীতির সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যায় না, এবং দ্বিতীয়তঃ, অধিকাংশ রাসায়নিক বিক্রিয়াই যে উভমুখী, অর্থাৎ উভয় দিকেই অগ্রসর হইতে পারে, এই বাস্তব তথ্যটি উল্লিখিত ধারণায় অন্তর্ভুক্ত করা হয় নাই। বস্তুতঃপক্ষে, কোন যৌগের গঠন-তাপকে কোন বিচারেই উহার স্থায়িত্বের পরিমাপ হিসাবে গণ্য করা যায় না; যদিও অধিকাংশ ক্ষেত্রেই উভয়ের একটি মোটামুটি সম্পর্ক লক্ষিত হইয়া থাকে।

যদিও গত শতাব্দীর তাপরসায়নবিদগণের সংযোগ-প্রবণতা পরিমাপ করিবার চেষ্টা উপরোক্ত ভাবেই ব্যর্থতায় পর্যবসিত হইয়াছিল, আধুনিক তাপগতি বিজ্ঞান এই সমস্যার সন্তোষজনক সমাধানে সম্পূর্ণ সফল হইয়াছে। ইহা নিঃসন্দেহে প্রমাণিত হইয়াছে যে, কোন বিক্রিয়ার গিব্‌স মুক্ত শক্তি পরিবর্তনের মানই ($-\Delta G$) তাহার সংযোগ প্রবণতার পরিমাপ। এবিষয়ে ২০০ পৃঃতে বিশদ আলোচনা করা হইয়াছে।

মহাশূন্য ভ্রমণ ও গঠন-তাপ (Space Travel and Heat of Formation): উপরোক্ত আলোচনাদিতে নিশ্চয়ই অবশ্যই লক্ষ্য করিয়াছে যে, কোন যৌগের বিয়োজন-কালে সাধারণতঃ তাপ শোষিত হইয়া থাকে। পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলে মহাকাশযানের পুনঃপ্রবেশ ঘটিত সমস্যা-সমাধানে এই তথ্যটি সার্থকভাবে প্রয়োগ করা হইয়াছে।

মহাকাশযান পৃথিবীতে প্রত্যাবর্তনকালে পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলের সহিত উহার ঘর্ষণের ফলে প্রচণ্ড তাপ উদ্ভূত হয়, যদিও বায়ুমণ্ডল সেখানে অত্যন্ত পাতলা। এই তাপ যেভাবেই হউক দূরীভূত না করিলে মহাকাশযানের মহাকাশচারীদের জীবন বিপন্ন হইয়া উঠে। এই উদ্দেশ্যে মহাকাশযানের বহির্গাত্রে প্লাস্টিকজাতীয় কোন পদার্থের প্রতিরোধক আস্তরণ দেওয়া হয়। মহাকাশযানের পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলে পুনঃপ্রবেশকালে যে তাপ উদ্ভূত হয় তাহার প্রভাবে ঐ প্রতিরোধক আস্তরণের প্লাস্টিকের বৃহদায়তন অণুগুলি ক্ষুদ্রতর অণু ও পরমাণুতে বিয়োজিত হইয়া যায় এবং উহা তাপ-শোষক বিক্রিয়া বলিয়া পুনঃপ্রবেশকালীন ঘর্ষণজাত তাপকে এমনভাবে প্রশমিত করে যাহাতে মহাকাশযানের তাপমাত্রা বিপদসীমা অতিক্রম করিতে পারে না। ইহা লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, বহিরাকাশ হইতে কোন বস্তুর বায়ুমণ্ডলে প্রবেশকালে এত অত্যধিক পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হইয়া থাকে যে, অনুরূপ অবস্থায় উল্কা ও পতনশীল তারকাসমূহ মাধ্যাকর্ষণের টানে পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলে প্রবেশ করিবামাত্র জ্বলিয়া ভস্মে পরিণত হয়।

তাপ রাসায়নিক সংখ্যাগত গণনা (Numerical Calculations): সমস্ত প্রকার তাপরাসায়নিক গণনা নিম্নলিখিত তিনটি পদ্ধতির যে কোন একটি পদ্ধতি (কিম্বা দুইটি পদ্ধতি একসঙ্গে) দ্বারা করা হয়।

(১) **বীজগাণিতিক পদ্ধতি**—সাধারণ বীজগাণিতিক সমীকরণের ন্যায় তাপরাসায়নিক সমীকরণগুলিকে যোগ, বিয়োগ, পার্শ্ব-পরিবর্তন, অপনয়ন, ইত্যাদি দ্বারা ঈপ্সিত রাসায়নিক বিক্রিয়ার সমীকরণে পরিণত করিতে হইবে। [উদাহরণ I ও II দ্রষ্টব্য]

(২) **গঠন তাপধেয় পদ্ধতি**—গঠন-এনথ্যাল্‌পি বা গঠন-তাপধেয়-এর মান (ΔH_f) তাপরাসায়নিক সমীকরণে বসাইলেই বিক্রিয়া তাপ পাওয়া যাইবে। মনে রাখিতে হইবে যে, $\Delta H_f = -$ গঠন তাপ এবং মৌলের গঠন তাপ শূন্য (0) ধরিতে হইবে। [উদাহরণ 2, 3, 6 ও 10 দ্রষ্টব্য]

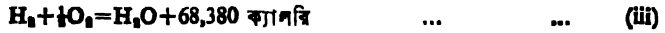
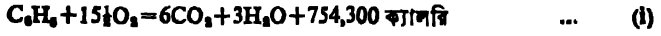
(৩) **দহন-তাপ পদ্ধতি**—ΔH_f-এর ন্যায় দহনতাপও যে-কোন তাপ-

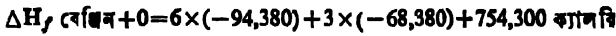
রাসায়নিক সমীকরণে বসাইলে সমতা ঠিক থাকে ও অনেক সময়ে এই পদ্ধতিতে গণনা করিলে খুব সুবিধা হয়। [উদাহরণ 5 ও 6 দ্রষ্টব্য]

উদাহরণ 10. বেঞ্জিন, কার্বন ও হাইড্রোজেনের দহন-তাপের মান যথাক্রমে 754,300 ক্যালরি, 94,380 ক্যালরি এবং 68,380 ক্যালরি। বেঞ্জিনের গঠন-তাপ গণনা কর।

$$C_6H_6+15\tfrac{1}{2}O_2=6CO_2+3H_2O+754{,}300 \text{ ক্যালরি} \quad \ldots \quad (i)$$

$$C+O_2=CO_2+94{,}380 \text{ ক্যালরি} \quad \ldots \quad \ldots \quad (ii)$$

$$H_2+\tfrac{1}{2}O_2=H_2O+68{,}380 \text{ ক্যালরি} \quad \ldots \quad \ldots \quad (iii)$$

উল্লিখিত (ii) ও (iii) নং সমীকরণ হইতে বুঝা যায়, CO_2 ও H_2O-এর ΔH_f-এর মান যথাক্রমে $-94{,}380$ ও $-68{,}380$ ক্যালরি। (i নং সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে এবং বেঞ্জিনের গঠন-তাপদ্বয়কে ΔH_f বেঞ্জিন লিখিলে আমরা পাই .

ΔH_f বেঞ্জিন$+0=6\times(-94{,}380)+3\times(-68{,}380)+754{,}300$ ক্যালরি

অর্থাৎ, ΔH_f বেঞ্জিন$=17{,}120$ ক্যালোরি।

সুতরাং বেঞ্জিনের গঠন-তাপ$=-\Delta H_f$ বেঞ্জিন$=17{,}120$ ক্যালরি।

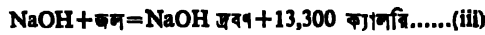
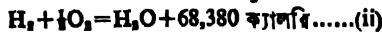
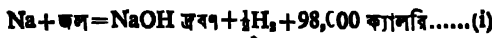
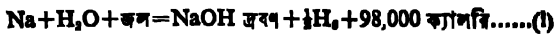
উদাহরণ 11. নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে কস্টিক সোডার গঠন-তাপ গণনা কর :

$Na+$জল$=NaOH$ দ্রবণ$+\tfrac{1}{2}H_2+98{,}000$ ক্যালরি......(i)

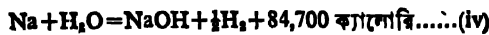
$H_2+\tfrac{1}{2}O_2=H_2O+68{,}380$ ক্যালরি......(ii)

$NaOH+$জল$=NaOH$ দ্রবণ$+13{,}300$ ক্যালরি......(iii)

প্রদত্ত (i) নং সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যাইতে পারে :

$Na+H_2O+$জল$=NaOH$ দ্রবণ$+\tfrac{1}{2}H_2+98{,}000$ ক্যালরি......(I)

কারণ, সোডিয়াম প্রথমে এক অণু জলের সহিত বিক্রিয়া করে এবং উৎপন্ন সোডিয়াম হাইড্রক্সাইড অতঃপর অতিরিক্ত জলে দ্রবীভূত হইয়া দ্রবণ গঠন করে।

(I) ও (iii) নং সমীকরণদ্বয় হইতে NaOH দ্রবণ অপনয়ন করিয়া অবশিষ্ট পদসমূহকে ভিন্নভাবে সাজাইয়া আমরা পাই।

$Na+H_2O=NaOH+\tfrac{1}{2}H_2+84{,}700$ ক্যালোরি......(iv)

এখন, (iv) নং সমীকরণ হইতে (ii) নং সমীকরণ বিয়োগ করিলে এবং পদসমূহকে ভিন্নভাবে সাজাইলে আমরা পাই :

$Na+\tfrac{1}{2}H_2+\tfrac{1}{2}O_2=NaOH+153{,}080$ ক্যালরি

সুতরাং, NaOH-এর গঠন-তাপের মান হইল 153,080 ক্যালরি।

প্রশ্নমালা

1. উদাহরণ সহযোগে ব্যাখ্যা কর : (ক) দ্রবণ-তাপ, (খ) গঠন-তাপ, (গ) লঘুকরণ-তাপ, (ঘ) প্রশমন-তাপ, (ঙ) গঠন-কাঠামো-নিহিত শক্তি, (চ) হাইড্রোজেন পরমাণুর গঠন-তাপ।

2. দহন-তাপের সংজ্ঞা লিখ এবং যে যন্ত্রের সাহায্যে পরীক্ষার দ্বারা ইহার মান

নিরূপণ করা হয় তাহার বর্ণনা দাও। কোন্‌টির মান অধিক ও কেন—(i) তরল সালফারের দ্রবণ-তাপ, অথবা সালফার বাষ্পের? (ii) হীরকের দহন-তাপ, অথবা গ্রাফাইটের?

3. হেস্‌ সূত্রটি বিবৃত কর এবং যে-সকল ক্ষেত্রে সরাসরি পরীক্ষার দ্বারা গঠন-তাপের মান নিরূপণ করা যায় না, সেই সকল ক্ষেত্রে এই সূত্রের সাহায্যে কিরূপে উহার মান পাওয়া যাইতে পারে তাহা আলোচনা কর। অ্যাসিটিলিন ও হাইড্রোজেন পারক্সাইডের ক্ষেত্রে উল্লিখিত গণনা-পদ্ধতি বর্ণনা কর।

4. তাপ-উদ্‌গারী ও তাপ-শোষক বিক্রিয়া ব্যাখ্যা কর। কোন বিক্রিয়ার তাপরাসায়নিক প্রকৃতি ও বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থের স্থায়িত্বের পারস্পরিক সম্পর্ক থাকা সম্ভব কি?

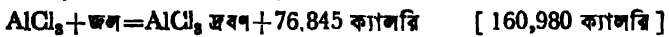
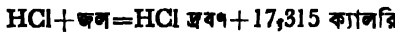
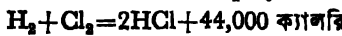
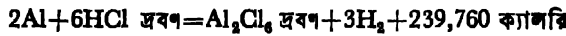
17°C তাপমাত্রায় স্থির চাপে কার্বন ও কার্বন মনোক্সাইডের দহন-তাপের মান যথাক্রমে 96,960 ক্যালরি ও 67,970 ক্যালরি। স্থির আয়তনে কার্বন মনোক্সাইডের গঠন-তাপ গণনা কর। [29,230 ক্যালরি]

5. নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে অনার্দ্র $AlCl_3$-এর গঠন-তাপ গণনা কর:

$2Al + 6HCl$ দ্রবণ $= Al_2Cl_6$ দ্রবণ $+ 3H_2 + 239,760$ ক্যালরি

$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44,000$ ক্যালরি

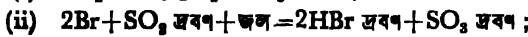
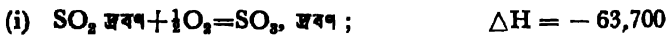
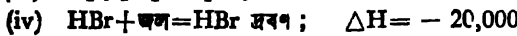
$HCl +$ জল $= HCl$ দ্রবণ $+ 17,315$ ক্যালরি

$AlCl_3 +$ জল $= AlCl_3$ দ্রবণ $+ 76,845$ ক্যালরি [160,980 ক্যালরি]

6. সংগঠক মৌলসমূহ হইতে হাইড্রোব্রোমিক অ্যাসিড গঠনের এন্‌থ্যালপি নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে গণনা কর:

(i) SO_2 দ্রবণ $+ \frac{1}{2}O_2 = SO_3$, দ্রবণ; $\Delta H = -63,700$

(ii) $2Br + SO_2$ দ্রবণ $+$ জল $= 2HBr$ দ্রবণ $+ SO_3$ দ্রবণ; $\Delta H = -54,000$

(iii) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$; $\Delta H = -68,400$

(iv) $HBr +$ জল $= HBr$ দ্রবণ; $\Delta H = -20,000$

[$\Delta H = -9,350$ ক্যালরি]

7. ইথাইল অ্যালকোহল ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের দহন-তাপ যথাক্রমে 3,25,100 ক্যালরি ও 2,09,500 ক্যালরি। নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটিতে উদ্ভূত তাপ গণনা কর: $C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$ [1,15,600 ক্যালরি]

8. লঘু দ্রবণে তীব্র ক্ষার দ্বারা তীব্র অ্যাসিডের প্রশমন-তাপ মোটামুটিভাবে ধ্রুবক হইয়া থাকে। ইহার কারণ কি? মৃদু অ্যাসিড ও ক্ষারের ক্ষেত্রে ইহার মান ভিন্ন হয় কেন?

9. অ্যামোনিয়াম হাইড্রক্সাইডের তড়িৎ-বিয়োজন-তাপ নিরূপণ করা যায় কিভাবে তাহা আলোচনা কর। ইহার আয়নীয় বিভাজন মাত্রা শূন্য মনে করা যাইতে পারে।

10. মিথেনের দহন-তাপের মান 2,10,800 ক্যালরি। CO ও $H_2O(l)$-এর গঠন তাপের মান যথাক্রমে 91,300 ক্যালরি ও 68,300 ক্যালরি। মিথেনের গঠন-তাপ গণনা কর। [17,100 ক্যালরি]

11. প্রাকৃতিক ক্যালসিয়াম কার্বনেট ক্যালসাইট ও অ্যারাগোনাইট রূপে পাওয়া যায়। উহাদের পারস্পরিক রূপান্তর-ক্রিয়া অত্যন্ত মন্থরগতি বলিয়া রূপান্তর-তাপ পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা যায় না ; এই ক্ষেত্রে রূপান্তর-তাপ নিরূপণ করা যায় কিভাবে, তাহা আলোচনা কর।

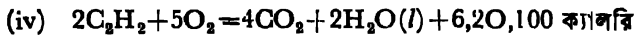
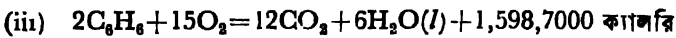
12. স্থির আয়তনে ও স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপদ্বয়ের পারস্পরিক সম্পর্ক কি? 200°C তাপমাত্রায় স্থির আয়তনে কার্বন, কার্বন মনক্সাইড, হাইড্রোজেন ও মিথাইল অ্যালকোহলের (l) দহন-তাপের মান যথাক্রমে 97,000 ক্যালরি, 67,700 ক্যালরি, 68,400 ক্যালরি ও 170,600 ক্যালরি। স্থির চাপে উল্লিখিত পদার্থগুলির দহন-তাপ গণনা কর। [97,000 ; 68,173 ; 68,873 ; 169, 191]

13. 17°C তাপমাত্রায় ও স্থির আয়তন অবস্থায় প্রাপ্ত নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে (ক) স্থির আয়তনে ও (খ) স্থির চাপে অ্যাসিটিলিনের বেঞ্জিনে রূপান্তর কালে উদ্ভূত তাপ গণনা কর :

(i) $C+O_2=CO_2+96,960$ ক্যালরি

(ii) $2H_2+O_2=2H_2O\ (l)+1,36,720$ ক্যালরি

(iii) $2C_6H_6+15O_2=12CO_2+6H_2O(l)+1,598,7000$ ক্যালরি

(iv) $2C_2H_2+5O_2=4CO_2+2H_2O(l)+6,20,100$ ক্যালরি

[আভাস : 9·9 নং সমীকরণটি ব্যবহার কর] [$Q_v=1,30,800$ ক্যালরি ; $Q_p=1,31,960$ ক্যালরি]

14. পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলে পুনঃপ্রবেশকালে মহাকাশযানের প্রজ্জ্বলিত হইবার সম্ভাবনা রাসায়নিক বন্ধন বিভাজনের তাপ-শোষক প্রকৃতি দ্বারা কিভাবে দূরীভূত করা হইয়াছে তাহা আলোচনা কর।

15. 18°C তাপমাত্রায় $CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2$ বিক্রিয়া-তাপের মান হইল 57,600 ক্যালরি। CO, O_2 এবং CO_2-এর গড় মোলার তাপের মান যথাক্রমে 6·55 , 6·5 ও 10·5 হইলে 1000°C তাপমাত্রায় কার্বন-মনক্সাইডের দহন-তাপ গণনা কর। [56,913 ক্যালরি]

16. 100°C তাপমাত্রায় 1 গ্রাম জলকে জলীয় বাষ্পে পরিণত করিতে 539 ক্যালরি তাপ প্রয়োজন হয়। প্রতি মোল জলীয় বাষ্পের ও প্রতি গ্রাম জলের C_p-এর মান যথাক্রমে 8 ও 1 ধরিয়া লইয়া 50°C তাপমাত্রায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ গণনা কর। [566.8 ক্যালরি / গ্রাম]

17. $CS_2(l)$-এর গঠন-তাপ 22,000 ক্যালরি। কঠিন কার্বন ও কঠিন সালফারের পরমাণুতে পরিণতকরণ-তাপ (heat of atomisation) যথাক্রমে —125 ও —66 কিলোক্যালরি এবং CS_2-এর বাষ্পীভবনের মোলার তাপ 6·4 কিলোক্যালরি হইলে C—S বন্ধনের বন্ধন-শক্তি গণনা কর। [136.3 Kcal]

18. দ্রবণ-তাপের সংজ্ঞা লিখ এবং লবণের ক্ষেত্রে গঠন-কাঠামো-নিহিত শক্তি ও আয়নের জল-সংযোজন তাপ—এই দুই শক্তির সহিত দ্রবণ-তাপের পারস্পরিক সম্পর্ক আলোচনা কর।

দশম অধ্যায়

তাপগতি বিজ্ঞানের দ্বিতীয় সূত্র

(The Second Law of Thermodynamics)

সূচনা (Introduction) : প্রথম সূত্রটি (অষ্টম অধ্যায়) তাপ ও যান্ত্রিক কার্যের পারস্পরিক সম্পর্ক প্রকাশ করে, কিন্তু উহাদের পারস্পরিক রূপান্তরের উপর কোনরূপ শর্ত আরোপ করে না। অন্যভাবে বলা যায়, কোন্ পারিপার্শ্বিক অবস্থায় ও কত মাত্রায় শক্তির একটি রূপ অপর রূপে পরিবর্তিত হইতে পারে সেই সম্পর্কে প্রথম সূত্রটি হইতে কোনরূপ আভাস পাওয়া যায় না। অবশ্য, আমাদের সাধারণ অভিজ্ঞতা হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, তাপের নিজস্ব প্রকৃতিতেই এমন কিছু সীমাবদ্ধতা অন্তর্নিহিত আছে যাহার ফলে উহাকে সম্পূর্ণ মাত্রায় যান্ত্রিক কার্যে রূপান্তরিত করা যায় না। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, উত্তপ্ত বস্তু হইতে শীতল বস্তুতে তাপ প্রবাহিত হয়। প্রথম সূত্রটি হইতে জানা যায়, উত্তপ্ত বস্তু কর্তৃক বর্জিত তাপ শীতল বস্তুটি কর্তৃক গৃহীত তাপের সমান হইতে হইবে, কিন্তু প্রথম সূত্রটি হইতে এই বিষয়ে কিছুমাত্র আভাস পাওয়া যায় না যে, তাপ উত্তপ্ত বস্তু হইতে শীতল বস্তুটিতে স্বতঃস্ফূর্তভাবে প্রবাহিত হইয়া থাকে, তাপপ্রবাহের গতি ইহার বিপরীতমুখী হওয়া সম্ভব নহে। আর একটি উদাহরণ এখানে আলোচনা করা যাইতে পারে। কোন আদর্শ গ্যাসকে সমতাপীয়ভাবে প্রসারিত করিলে উহা পারিপার্শ্বিক হইতে তাপ শোষণ করে এবং এই তাপকে পুরাপুরিভাবে কার্যে রূপান্তরিত করে। এখন, এই গ্যাসটিকে যদি উহার প্রাথমিক অবস্থায় ফিরাইয়া লওয়া হয় এবং ইহার ফলে পারিপার্শ্বিকে যদি কোনরূপ মোট পরিবর্তন না ঘটে তাহা হইলে উল্লিখিত প্রক্রিয়াটি ইচ্ছানুযায়ী যত বার খুশী নিষ্পন্ন করিয়া পারিপার্শ্বিকের তাপের বিনিময়ে অসীম অফুরন্ত পরিমাণ যান্ত্রিক কার্য পাওয়া যাইতে পারে। তাপগতি বিজ্ঞানের প্রথম সূত্রটির বিচারে উল্লিখিত পদ্ধতিটি অসম্ভব বলিয়া মনে করা যাইতে পারে না; কারণ এই ক্ষেত্রে শক্তি সৃষ্টি করা হইতেছে না, কেবল পারিপার্শ্বিক হইতে তাপ শোষণ করিয়া উহাকে পুরাপুরিভাবে যান্ত্রিক কার্যে রূপান্তরিত করা হইতেছে মাত্র। কিন্তু সাধারণ অভিজ্ঞতা হইতে আমরা জানি, ইহা অসম্ভব। সুতরাং, প্রথম সূত্রটি ব্যতীত অপর কোন একটি সূত্রের অস্তিত্ব নিশ্চয়ই আছে, যাহার দ্বারা তাপ প্রবাহের দিক এবং উহার কার্যে রূপান্তরের মাত্রা স্থিরীকৃত হইয়া থাকে। এই সূত্রটিই তাপগতি বিজ্ঞানের দ্বিতীয় সূত্র।

দ্বিতীয় সূত্রের বর্ণনা (Statement of the Second Law) : দ্বিতীয় সূত্রটিকে এযাবৎ বহু বিভিন্ন রূপে প্রকাশ করা হইয়াছে ; বিজ্ঞানী ক্লাউসিয়ুস (Clausius) ইহাকে এইভাবে প্রকাশ করিয়াছেন : **কোনরূপ বাহ্যিক সহায়তা ব্যতীত কোন স্বয়ংক্রিয় যন্ত্রের পক্ষেই নিম্নতর হইতে উচ্চতর তাপ-মাত্রায় তাপ চালিত করা সম্পূর্ণ অসম্ভব।** দ্বিতীয় সূত্রটিকে আরও অনেক-ভাবে প্রকাশ করা হইয়াছে, যদিও উহাদের সকলেরই মূলগত অর্থ পরস্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন ; তন্মধ্যে বিজ্ঞানী প্ল্যাংক (Planck) কর্তৃক প্রদত্ত বিবৃতিটি বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য, কারণ ইহা অত্যন্ত সহজ ও স্পষ্ট। তাঁহার বিবৃতিটি এইরূপ : **পারিপার্শ্বিকে কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটাইয়া কোন বস্তুকে শীতল করা এবং সেই নির্গত তাপ দ্বারা সমপরিমাণ যান্ত্রিক কার্য করা (যথা, ওজন উত্তোলন করা) সম্পূর্ণ অসম্ভব।**

অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, এমন কোন যন্ত্র কোনভাবেই তৈয়ারী করা সম্ভব নহে যাহার দ্বারা নিম্নতর হইতে উচ্চতর তাপমাত্রায় তাপ চালিত করা, অথবা কোন বস্তুকে শীতল করিয়া প্রাপ্ত তাপকে পুরাপুরিভাবে কার্যে পরিণত করা যাইতে পারে, অথচ ইহার ফলে পারিপার্শ্বিকে কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিবে না। যান্ত্রিক ত্রুটি ইহার মূল কারণ নহে ; প্রকৃতপক্ষে, তাপশক্তির এমন একটি নিজস্ব বিশেষত্ব আছে যাহার ফলে তাপপ্রবাহের দিক এবং উহার যান্ত্রিক কার্যে রূপান্তর মাত্রার একটি সুনির্দিষ্ট সীমা স্বতঃই স্থিরীকৃত হইয়া থাকে। সুতরাং, দ্বিতীয় সূত্রটিকে গাণিতিক ভিত্তিতে প্রকাশ করিতে হইলে জানা প্রয়োজন কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপের সর্বোচ্চ কত ভগ্নাংশকে কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব এবং ইহার ফলে পারিপার্শ্বিকে সর্বনিম্ন কিরূপ পরিবর্তন ঘটিবে। কার্নো চক্র (Carnot cycle) নামক একটি কাল্পনিক পদ্ধতির সাহায্যে ইহা সর্বাপেক্ষা সহজভাবে নির্ধারণ করা যাইতে পারে ; এই বিষয়টি পরবর্তী একটি অনুচ্ছেদে আলোচনা করা হইয়াছে।

পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য রূপান্তর (Reversible and Irreversible Changes) : মনে করা যাক, ওজনহীন ঘর্ষণহীন পিস্টনযুক্ত একটি পাত্রে কিছু পরিমাণ জল লওয়া হইয়াছে (44 নং চিত্র)। পিস্টনটির উপরে যে চাপ কার্যকরী হইবে তাহা এই তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্প-চাপের (ধরা যাক, P) সমান। পিস্টনটির উপরে প্রযুক্ত বাহ্যিক চাপের মানও যদি P হয়, তাহা হইলে সিস্টেমটি সাম্যাবস্থায় থাকিবে এবং কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিবে না। ধরা যাক, বাহ্যিক চাপের মান অতি অল্প পরিমাণ বৃদ্ধি করিয়া $P+dP$ করা হইল ; তাহা হইলে পিস্টনটি ধীরে ধীরে নীচে নামিবে যতক্ষণ না সমগ্র পরিমাণ জলীয় বাষ্প পুরাপুরিভাবে তরলে

পরিণত হয়। অনুরূপভাবে, বাহ্যিক চাপের মান অতি স্বল্প হ্রাস করিয়া $P-dP$ করা হইলে পিস্টনটি ধীরে ধীরে উপরে উঠিবে যতক্ষণ না পাত্রস্থিত জল সম্পূর্ণরূপে

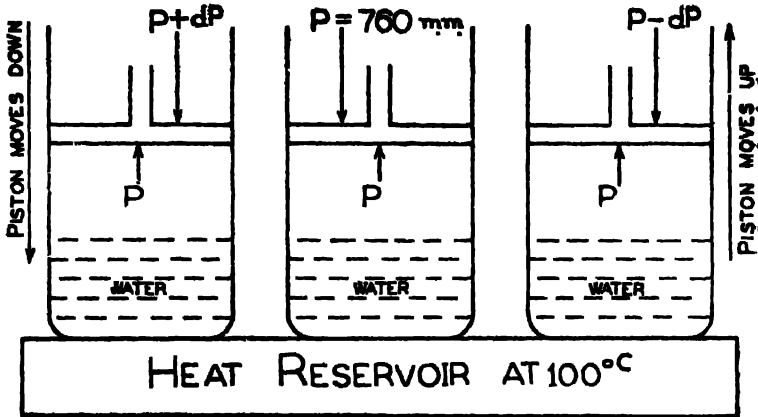



Fig. 44—পরাবর্ত্য বাষ্পীভবন ও একটি তরলের ঘনীভবন

বাষ্পীভূত হয়। উল্লিখিত পদ্ধতি দুইটিতে যে বাহ্যিক বলের প্রভাবে পরিবর্তন ঘটানো হইতেছে তাহা বিপরীতমুখী বল অপেক্ষা সর্বদাই অতি সামান্য পরিমাণ অধিক রাখা হইয়াছে ; ইহা পরাবর্ত্য পদ্ধতির উদাহরণ। সুতরাং বাহ্যিক প্রযুক্ত **বলের মান অতি সামান্য পরিমাণ বৃদ্ধি বা হ্রাস করিয়া যে পদ্ধতিকে ইচ্ছানুযায়ী উভয় দিকেই পরিচালিত করা যাইতে পারে তাহাকে পরাবর্ত্য পদ্ধতি বলা হয়।**

গ্যালভানিক কোষ (Galvanic cells) পরাবর্ত্য পদ্ধতির অতি উৎকৃষ্ট দৃষ্টান্ত। এইরূপ কোষের নিজস্ব তড়িৎচালক বলের সমান মানবিশিষ্ট কোন তড়িৎচালক বল কোষটির উপরে বাহির হইতে প্রয়োগ করিলে কোষের বিক্রিয়া বন্ধ হইয়া যায় ; বাহ্যিক প্রযুক্ত তড়িৎচালক বল কোষের নিজস্ব প্রকৃত তড়িৎচালক বল অপেক্ষা অতি স্বল্প পরিমাণ অধিক বা কম করিয়া কোষ-বিক্রিয়াটিকে ইচ্ছানুযায়ী উভয় দিকেই পরিচালিত করা যাইতে পারে।

পরাবর্ত্য পদ্ধতির বিকল্প সংজ্ঞা : (Alternative Definition of a Reversible Process): পরাবর্ত্য পদ্ধতি তাপগতি বিজ্ঞানের একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ মূল ধারণা এবং উহার উল্লিখিতরূপ সংজ্ঞা ব্যতীত বিভিন্ন দৃষ্টিকোণ হইতে একাধিক বিকল্প সংজ্ঞাও দেওয়া যাইতে পারে। পরাবর্ত্য পদ্ধতির একটি প্রধান বৈশিষ্ট্য হইল, এই পদ্ধতির সকল অন্তবর্তী পর্যায়েই সিস্টেমটি সাম্যাবস্থায় থাকে। সুতরাং, পরাবর্ত্য পদ্ধতির এইরূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে : যে পদ্ধতির সকল অন্তবর্তী পর্যায়েই

সাম্যাবস্থা বজায় থাকে তাহাকে পরাবর্ত্য পদ্ধতি বলা হয়, অর্থাৎ পরাবর্ত্য পদ্ধতি সর্বদা সাম্যাবস্থা-সূচক গতিপথ অনুসরণ করে।

পরাবর্ত্য পদ্ধতির অতি গুরুত্বপূর্ণ দুইটি তাৎপর্য বিশেষভাবে লক্ষণীয়: (ক) **অপরাবর্ত্য ভাবে নিষ্পন্ন পদ্ধতি অপেক্ষা পরাবর্ত্য পদ্ধতিতে অধিক কার্য পাওয়া যায়**; এবং

(খ) **স্বতঃস্ফূর্ত সকল পদ্ধতি, অর্থাৎ প্রাকৃতিক পদ্ধতিসমূহ অপরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট।**

কার্য বলিতে আমরা যাহা বুঝি তাহার ভিত্তিতে প্রথমোক্ত বিষয়টি সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। কোন সিস্টেমের উপর প্রযুক্ত বাহ্যিক চাপ উহার সাম্যাবস্থা-সূচিত চাপ অপেক্ষা কম হইলে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, সিস্টেমটি হইতে সর্বাধিক যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা অপেক্ষা কম কার্য আমরা পাইতেছি। উল্লিখিত উদাহরণটিতে, ধরা যাক, জলের তাপমাত্রা হইল 100°C; সুতরাং উহার বাষ্প-চাপের মান হইবে এক বায়ুচাপ। এই অবস্থায় সিস্টেমটির উপর বাহির হইতে যদি এমন চাপ প্রয়োগ করা হয় যাহার মান প্রায় এক বায়ুচাপ, তাহা হইলে পিস্টনটি ধীরে ধীরে ঊর্ধ্বে উঠিবে এবং এই অবস্থায় সিস্টেমটি হইতে সর্বাধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইবে। কিন্তু বাহ্যিক প্রযুক্ত চাপ যদি এক বায়ুচাপ অপেক্ষা যথেষ্ট কম করা হয়, ধরা যাক, অর্ধ বায়ুচাপ, তাহা হইলে গ্যাসের সম্প্রসারণকালে পিস্টনটি এই চাপের বিরুদ্ধে উপরে উঠিবে এবং সম-পরিমাণ জলের বাষ্পীভবনের জন্য পূর্বোক্ত ক্ষেত্র অপেক্ষা এই ক্ষেত্রে মাত্র অর্ধেক পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইবে।

পরাবর্ত্য পদ্ধতিসমূহ যতদূর সম্ভব মন্থর গতিতে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে, কারণ উহাদের চালক বলের (driving force) মান অত্যন্ত স্বল্প, প্রায় নাই বলিলেই চলে। কিন্তু বাস্তব পদ্ধতিসমূহ যথেষ্ট দ্রুতগতি, অর্থাৎ তাহাদের ক্ষেত্রে চালক বল ও বিপরীতমুখী বলের মধ্যে যথেষ্ট পার্থক্য থাকে; সুতরাং এই জাতীয় পদ্ধতির প্রকৃতি অপরাবর্ত্য হইতেই হইবে এবং অপরাবর্ত্যতার মাত্রা চালক বল ও বিপরীতমুখী বলের অন্তরফলের উপর নির্ভরশীল হইবে। একটি প্রস্তরখণ্ডকে পর্বতগাত্র বাহিয়া গড়াইয়া দিলে উহার পতনের ফলে যে বল এবং যে কার্য পাওয়া যাইতে পারিত তাহা সম্পূর্ণভাবে বিনষ্ট হইয়া থাকে। কিন্তু এই প্রস্তরখণ্ডটিকে যদি এমন একটি স্প্রিঙের সহিত বাঁধিয়া রাখা সম্ভব হইত যাহা উহার নিম্নমুখী অভিকর্ষজ বল অপেক্ষা সর্বদা অতি স্বল্প পরিমাণ কম একটি বল ঊর্ধ্বমুখে প্রয়োগ করিত, তাহা হইলে প্রস্তরখণ্ডটি অবশেষে পৃথিবীগাত্রে পতিত হইত ঠিকই, কিন্তু এই ক্ষেত্রে

অস্বাভাবিক দীর্ঘ সময় লাগিত, এবং প্রস্তরখণ্ডটির সমগ্র শক্তি সম্পূর্ণরূপে স্প্রিংটির স্থিতিশক্তি রূপে সঞ্চিত হইত। অবাধ পতনের ক্ষেত্রে, অর্থাৎ প্রাকৃতিক পদ্ধতিতে পতনের ফলে উদ্ভূত শক্তি সম্পূর্ণরূপে বিনষ্ট হইয়া থাকে। সুতরাং, পরাবর্ত্য পদ্ধতি প্রকৃতপক্ষে একটি কাল্পনিক ধারণা মাত্র, এবং বাস্তবক্ষেত্রে ইচ্ছানুযায়ী যতদূর সম্ভব ইহার নিকটবর্তী হওয়া যাইতে পারে, কিন্তু প্রকৃত পরাবর্ত্য পদ্ধতি কখনই সঠিকভাবে বাস্তবায়িত করা সম্ভব নহে।

আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে প্রাপ্ত কার্যের সর্বাধিক মান (Maximum Work during Isothermal Reversible Expansion of a Perfect Gas): পূর্বেই উল্লিখিত হইয়াছে যে, অপরাবর্ত্য ভাবে নিষ্পন্ন পদ্ধতি অপেক্ষা পরাবর্ত্য পদ্ধতিতে অধিক কার্য পাওয়া যায়। 1 মোল আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে সর্বাধিক যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা নিয়ে গণনা করা হইল। কোন গ্যাসের চাপ P_1 হইলে এবং উহার উপর প্রযুক্ত বাহ্যিক চাপ হ্রাস করিয়া P_1-dP (dP হইল ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র স্বল্প মান) করা হইলে গ্যাসটির আয়তন বৃদ্ধি পাইয়া $V+dV$ হইবে। গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মান হইবে $(P_1-dP)\,dV$। এখন, বাহ্যিক চাপ আরও হ্রাস করিয়া P_1-2dP করিলে গ্যাসটি আরও একটু সম্প্রসারিত হইবে এবং

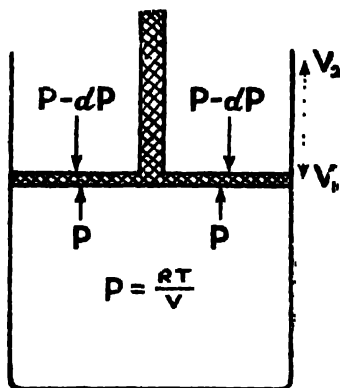



Fig. 45—একটি আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত্য সমতাপীয় প্রসারণ

গ্যাসটির নিজস্ব চাপ বাহ্যিক চাপের সমান না হওয়া পর্যন্ত উহার আয়তন অতি স্বল্প পরিমাণ, dV, বৃদ্ধি পাইবে। এই পর্যায়ে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মান হইবে $(P_1-2dP)\,dV$। গ্যাসের নিজস্ব চাপ অপেক্ষা অতি স্বল্প পরিমাণ কম চাপ এইভাবে ক্রমাগত প্রয়োগ করিয়া গ্যাসীয় চাপ P_1 হইতে P_2-তে উপনীত করা হইলে উহার আয়তন V_1 হইতে বৃদ্ধি পাইয়া V_2 হইবে। পূর্বোক্ত সংজ্ঞা অনুসারে বুঝা যায় যে, উল্লিখিত পদ্ধতিটি একটি পরাবর্ত্য পদ্ধতি এবং উহা হইতে সর্বাধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া যায়। গ্যাসের আয়তন V_1 হইতে V_2-তে সম্প্রসারণকালে বিভিন্ন পর্যায়ে প্রাপ্ত কার্যের মানসমূহের যোগফল সমাকলন ক্যালকুলাসের (Integral Calculus) সাহায্যে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে।

সর্বাধিক কার্য $=(P_1-dP)\,dV+(P_1-2dP)\,dV$

$$+\ldots\ldots+(P_2+dP)\,dV+P_2dV$$

$$=\int_{V_1}^{V_2}P.dV=\int_{V_1}^{V_2}\frac{RT}{V}dV \quad \text{(1 মোল-এর ক্ষেত্রে)}$$

$$=RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=RT\ ln\frac{V_2}{V_1}$$

যেহেতু স্থির তাপমাত্রায় $V_2/V_1=P_1/P_2$

∴ সর্বাধিক কার্য $= RT\ ln\ V_2/V_1 = RT\ ln\ P_1/P_2$ .. ... (10.1)

সুতরাং, চরম কার্য চাপ দুইটির প্রকৃত মানের উপর নহে, উহাদের অনুপাতের উপর নির্ভরশীল। এই অতি বিস্ময়কর তথ্যটির সত্যতা আমাদের দৈনন্দিন সাধারণ অনেক অভিজ্ঞতা হইতেও কিছুটা বুঝা যাইতে পারে। সাইকেলের টায়ারে পাম্পের সাহায্যে বায়ু প্রবেশীকরণ অতি অবশ্যই অপরাবর্ত্য পদ্ধতির উদাহরণ। কিন্তু এই ক্ষেত্রেও লক্ষ্য করা যায় যে, টায়ারের উভয় পার্শ্বের চাপের পার্থক্য △P-এর বিরুদ্ধে বাহ্যিক চাপ প্রয়োগে বায়ু প্রবেশীকরণ (সংকোচন ঘটিত কার্যটি নহে) প্রাথমিক পর্যায়ে অপেক্ষাকৃত কঠিন মনে হইয়া থাকে, অর্থাৎ $(P_1+\triangle P)/P_1$-এর মান অপেক্ষাকৃত অধিক, এবং অন্তিম পর্যায়ে উহা অপেক্ষাকৃত সহজ মনে হয়, অর্থাৎ $(P_2+\triangle P)/P_2$-এর মান অপেক্ষাকৃত কম, কারণ P_2, P_1 অপেক্ষা বেশী।

উদাহরণ 1. 25°C তাপমাত্রায় 1 মোল আদর্শ গ্যাসের (ক) 2 বায়ুচাপ হইতে 1 বায়ুচাপে, এবং (খ) 10 বায়ুচাপ হইতে 5 বায়ুচাপে সমতাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে সর্বাধিক কত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে ?

(ক) সর্বাধিক কার্য $=2{\cdot}303\ RT\log P_1/P_2$

$=2{\cdot}303\times(8{\cdot}31\times298\ \log 2$

$=1.66\times10^3$ জুল $=399{\cdot}7$ ক্যালরি

(খ) এই ক্ষেত্রে P_1/P_2-এর মান যেহেতু পূর্বোক্ত ক্ষেত্রের সমান, অতএব সর্বাধিক কার্য্যের মান পূর্বোক্ত ক্ষেত্রের অনুরূপ হইবে।

আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে প্রাপ্ত সর্বাধিক কার্যের এই সমীকরণটি অতি গুরুত্বপূর্ণ এবং পরবর্তী আলোচনাদিতে উহা প্রায়শঃই ব্যবহৃত হইবে। এই সমীকরণটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য, কিন্তু তরলের সংস্পর্শে বাষ্পের পরাবর্ত্য সম্প্রসারণের (Fig. 44) ক্ষেত্রে মোটেই প্রযোজ্য নহে। কারণ, এই ক্ষেত্রে বাহ্যিক চাপ বরাবরই অপরিবর্ত্তিত থাকে। সুতরাং তরল-বাষ্পের ক্ষেত্রে সর্ব্বাধিক কার্য্য চাপ ও আয়তন পরিবর্ত্তনের গুণফল হইবে।

অর্থাৎ, সর্ব্বাধিক কার্য্য (তরল-বাষ্প) $= P(V_2-V_1)$ ... ...(10.2)

ইহা লক্ষণীয় যে পরাবর্ত্যতার অত্যাবশ্যকীয় শর্তটি—অর্থাৎ, গ্যাসের উপর

বাহ্যিক প্রযুক্ত চাপ উহার নিজস্ব চাপ অপেক্ষা সর্বদাই অতি স্বল্প পরিমাণ কম হইতে হইবে—উভয়ক্ষেত্রেই অতি কঠোরভাবে পালিত হইয়াছে।

কার্নো চক্র (The Carnot Cycle) : কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ হইতে কত পরিমাণ যান্ত্রিক কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা নির্ধারণ করিবার জন্য ফরাসী বিজ্ঞানী কার্নো (Carnot, 1824) একটি কাল্পনিক চক্রীয় পদ্ধতি উদ্ভাবন করেন, যাহাতে একটি আদর্শ গ্যাসের উপর চারটি বিভিন্ন প্রক্রিয়া পর্যায়ক্রমিকভাবে কার্যকরী করিয়া উহাকে পুনরায় প্রাথমিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা হয়। গ্যাসটির প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থা যেহেতু একই, অতএব চক্র সম্পূর্ণ হইবার পর উহার আভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তনের মান হইবে শূন্য (0) ; সুতরাং, প্রথম সূত্র (১৩৬ পৃষ্ঠা, 8·4 নং সমীকরণ) অনুসারে বুঝা যায় যে, বিভিন্ন পর্যায়ে গ্যাসটি কর্তৃক শোষিত তাপসমূহের বীজগাণিতিক সমষ্টি সিস্টেমটি দ্বারা কৃত বিভিন্ন কার্যঘটিত পদের বীজগাণিতিক সমষ্টির সমান হইবে। নিম্নে চক্রটির বিভিন্ন পর্যায়ে তাপীয় ও কার্যঘটিত বিভিন্ন পদগুলির মান গণনা করা হইল।

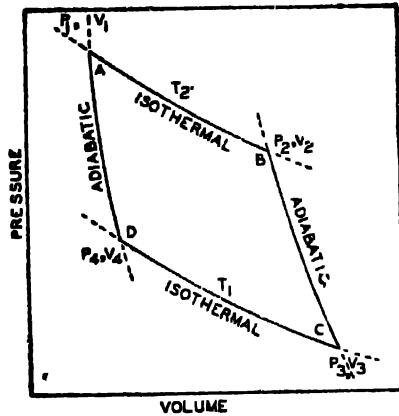



Fig 46—কার্নো চক্র

ওজনহীন, ঘর্ষণহীন, পিস্টনযুক্ত সিলিণ্ডারে P_1 চাপ, V_1 আয়তন ও T_2 তাপমাত্রায় এক-মোল পরিমাণ একটি আদর্শ গ্যাস লইয়া উহার উপর নিম্নলিখিত চারটি প্রক্রিয়া পর্যায়ক্রমে কার্যকরী করা হইল (46 নং চিত্র)।

(ক) **প্রথম প্রক্রিয়া** : গ্যাসটিকে T_2 তাপমাত্রায় স্থিত একটি তাপ-আধারের (heat reservoir) সংস্পর্শে রাখিয়া সমতাপীয় ও পরাবর্ত্যভাবে সম্প্রসারিত করা হইল ; গ্যাসটি AB রেখা বরাবর প্রসারিত হইয়া উহার চাপ ও আয়তনের অন্তিম মান যথাক্রমে P_2 ও V_2 হইল।

আমরা জানি, এই প্রক্রিয়া অনুসরণকালে গ্যাসটি পারিপার্শ্বিক (এই ক্ষেত্রে T_2 তাপমাত্রায় স্থিত তাপ-আধারটি) হইতে তাপ শোষণ করিয়া উহার তুল্যাংক পরিমাণ কার্য (10·1 নং সমীকরণ) নিষ্পন্ন করিবে। এই প্রথম প্রক্রিয়াটিতে গ্যাসটি

কর্তৃক কৃতকার্য ও শোষিত তাপকে যথাক্রমে w_1 ও q_2 (T_2-এর সহিত সামঞ্জস্য বজায় রাখিবার জন্য ইহাকে q_2 বলা হয়) দ্বারা সূচিত করিলে লেখা যাইতে পারে :

$$\therefore\ w_1 = q_2 = RT_2\ ln\frac{V_2}{V_1} \quad \ldots \quad \ldots \quad (ক)$$

(খ) **দ্বিতীয় প্রক্রিয়া :** P_2 চাপ, V_2 আয়তন ও T_2 তাপমাত্রায় স্থিত গ্যাসটিকে এখন তাপ-উৎস হইতে বিচ্ছিন্ন করা হইল এবং অতঃপর উহাকে রুদ্ধতাপীয়ভাবে BC রেখা বরাবর আরও সম্প্রসারিত করিয়া উহার চাপ ও আয়তন যথাক্রমে P_3 ও V_3 করা হইল। আমরা জানি, রুদ্ধতাপীয় সম্প্রসারণে তাপমাত্রা হ্রাস পায় এবং এই ক্ষেত্রে ধরা যাক, তাপমাত্রার অন্তিম মান হইল T_1। এই প্রক্রিয়াটি যেহেতু রুদ্ধতাপীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট (অর্থাৎ, $q=0$), অতএব আমরা জানি (8.5 নং সমীকরণ) এই দ্বিতীয় পর্যায়টিতে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মান (w_2) সিস্টেমটির আভ্যন্তরীণ শক্তি-হ্রাসের ($-\triangle E$) সমান হইবে।
যেহেতু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $dE=C_v\, dT$ (Eqn. 8. 11)

$$\therefore\ \triangle E=C_v\ (T_2-T_1)\ ;\ \text{কিন্তু}\ w_2=-\triangle E$$

$$\therefore\ w_2=-\triangle E=C_v(T_2-T_1) \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (খ)$$

(গ) **তৃতীয় প্রক্রিয়া :** P_3 চাপ, V_3 আয়তন ও T_1 তাপমাত্রায় স্থিত গ্যাসটিকে এখন T_1 তাপমাত্রায় একটি তাপ-আধারের সংস্পর্শে আনা হইল এবং উহাকে CD রেখা বরাবর সমতাপীয় ও পরাবর্ত্যভাবে সংকুচিত করিয়া A বিন্দুগামী রুদ্ধতাপীয় রেখার সংযোগস্থল, অর্থাৎ D বিন্দুতে উপনীত করা হইল। ধরা যাক, চাপ ও আয়তনের নূতন মান হইল যথাক্রমে P_4 ও V_4। সংকোচন ক্রিয়া সমতাপীয়ভাবে নিষ্পন্ন করা হইয়াছে বলিয়া তাপমাত্রা T_1 মানেই স্থির অপরিবর্তিত থাকে। CD রেখা বরাবর এইরূপ সংকোচনকালে গ্যাসটি T_1 তাপমাত্রায় স্থিত তাপ-আধারটিতে তাপ বর্জন করে। ধরা যাক, এই বর্জিত তাপের মান হইল q_1। গ্যাসটি যেহেতু আদর্শ প্রকৃতিবিশিষ্ট, অতএব এই পরিমাণ তাপ গ্যাসটির উপরে কৃত কার্যের (w_3) সমান হইবে, যাহা বিপরীত প্রক্রিয়াটিতে, অর্থাৎ DC রেখা বরাবর সম্প্রসারণকালে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের ঋণাত্মক মানের সমান।

$$\therefore\ w_3 = q_1 = RT_1\ ln\frac{V_3}{V_4}\ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (গ)$$

(ঘ) **চতুর্থ প্রক্রিয়া :** গ্যাসটিকে এখন তাপ আধার হইতে বিচ্ছিন্ন করা হইল এবং অতঃপর উহাকে DE রেখা বরাবর রুদ্ধতাপীয়ভাবে সংকোচন করিয়া প্রাথমিক চাপ, আয়তন ও তাপমাত্রায় ফিরাইয়া আনা হইল। দ্বিতীয় পর্যায়ের

ন্যায় এই পর্যায়েও $q=0$ এবং রুদ্ধতাপীয় সংকোচনকালে গ্যাসটির উপরে কৃত কার্যের মান (w_4) উহার আভ্যন্তরীণ শক্তি-বৃদ্ধির সমান হইবে।

$$\therefore\ w_4=\Delta E=C_v(T_2-T_1)\quad \dots\quad \dots\quad \dots\quad (ঘ)$$

উল্লিখিত চারটি পর্যায়ে চক্র সম্পূর্ণ করিবার পর গ্যাসটি পুনরায় উহার প্রাথমিক অবস্থায় উপনীত হইয়াছে ; সুতরাং প্রথম সূত্র হইতে বুঝা যায় যে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মোট পরিমাণ গ্যাসটি দ্বারা শোষিত মোট তাপের সমান হইতে হইবে। গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মোট পরিমাণ প্রথম ও দ্বিতীয় পর্যায়ের সম্প্রসারণকালে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্য এবং তৃতীয় ও চতুর্থ পর্যায়ের সংকোচনকালে গ্যাসটির উপরে কৃত কার্যের অন্তরফলের সমান ; অর্থাৎ,

কৃত কার্যের মোট পরিমাণ, $w_{max}=w_1+w_2-w_3-w_4$ (=ABCD ক্ষেত্রফল)

আবার, সিস্টেমটি কর্তৃক শোষিত তাপের মোট পরিমাণ হইল T_2 তাপমাত্রায় শোষিত তাপ ও T_1 তাপমাত্রায় বর্জিত তাপের অন্তরফলের সমান ; অর্থাৎ,

$$\text{শোষিত তাপের মোট পরিমাণ} = q_2-q_1$$

যেহেতু, শোষিত তাপের মোট পরিমাণ=কৃত কার্যের মোট পরিমাণ, অতএব লেখা যাইতে পারে :

$$\begin{aligned} q_2-q_1 &= w_{max}.\\ &= w_1+w_2-w_3-w_4\\ &= RT_2 ln V_2/V_1+C_v(T_2-T_1)-RT_1 ln V_3/V_4-C_v(T_2-T_1)\\ &= RT_2 ln V_2/V_1-RT_1 ln V_3/V_4 \quad \dots\quad \dots\quad \dots\quad (ঙ)\end{aligned}$$

আবার, পূর্বেই প্রমাণিত করা হইয়াছে (8.30 নং সমীকরণ, ১৪৭ পৃষ্ঠা) যে, যে-কোন রুদ্ধতাপীয় সম্প্রসারণকালে $VT^{C_v/R}$=ধ্রুবক ; সুতরাং, BC ও AD রুদ্ধতাপীয় রেখা দুইটির ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$V_2T_2^{C_v/R}=V_3T_1^{C_v/R}$ এবং $V_1T_2^{C_v/R}=V_4T_1^{C_v/R}$

একটি সমীকরণকে অপরটি দ্বারা ভাগ করিলে আমরা পাই $V_2/V_1=V_3/V_4$।

সুতরাং (ঙ) নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতভাবে লেখা যাইতে পারে :

$$w_{max.}=q_2-q_1=R(T_2-T_1)\,ln\frac{V_2}{V_1}$$

এই সমীকরণটিকে (ক) নং সমীকরণ দ্বারা ভাগ করিলে নিম্নলিখিত অতি গুরুত্বপূর্ণ সমীকরণটি পাওয়া যায়, যাহা কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ হইতে কত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে অর্থাৎ উহার কার্যকারিতা প্রকাশ করে।

$$\therefore\ \text{কার্যকারিতা}=\frac{w_{max}}{q_2}=\frac{q_2-q_1}{q_2}=\frac{T_2-T_1}{T_2}\quad \dots\quad \dots\quad (10.3)$$

অর্থাৎ কার্যকারিতা $= \dfrac{\text{সর্বাধিক কার্য}}{\text{শোষিত তাপ}} = \dfrac{\text{তাপমাত্রাদ্বয়ের অন্তরফল}}{\text{যে তাপমাত্রায় তাপ শোষিত হয়}}$

q_2 হইল উচ্চতর তাপমাত্রায় শোষিত তাপের মান, w হইল চক্রীয় পদ্ধতিতে সর্বাধিক যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে এবং w/q_2 হইল তাপের যে ভগ্নাংশকে কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভবপর তাহার পরিমাণ। সুতরাং, নিম্নলিখিত অতি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায় : **কার্ণো চক্রের সাহায্যে তাপের সর্বাধিক যে ভগ্নাংশকে কার্যে রূপান্তরিত করা যাইতে পারে তাহা কেবলমাত্র তাপ-আধার দুইটির তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল এবং কার্য্যকরী পদার্থটির প্রকৃতি বা অন্য কোন বিষয়ের উপর নির্ভর করে না।** w/q_2-এর মানকে চক্রটির **তাপগতীয় কার্যকারিতা** (thermodynamic efficiency) বলা হয় এবং 10.3 নং সমীকরণটিকে দ্বিতীয় সূত্রটির গাণিতিক রূপ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে।

কার্ণো চক্র অথবা যে কোন প্রকার পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতির কার্যকারিতা সম্পর্কিত উল্লিখিত সমীকরণটি হইতে এই অতি আকর্ষণীয় তথ্যটি স্পষ্টতঃ প্রতীয়মান হয় যে, উচ্চতর তাপমাত্রার তাপশক্তি নিম্নতর তাপমাত্রার তাপশক্তি অপেক্ষা অধিক মূল্যবান, কারণ পূর্বোক্ত তাপকে অপেক্ষাকৃত অধিকতর মাত্রায় কার্যে রূপান্তরিত করা যায়। সুতরাং, কার্যে রূপান্তরের পরিপ্রেক্ষিতে বলা যায়, তাপ ও কার্য পরস্পর পুরাপুরিভাবে সমতুল্য নহে, এবং কেবল চরম উচ্চ তাপমাত্রাতেই উহাদের পুরাপুরিভাবে সমতুল্য মনে করা যাইতে পারে।

কার্ণো চক্রের সমীকরণের সার্বজনীন প্রকৃতি (Generality of the Equation of Carnot Cycle) : পূর্ববর্তী অনুচ্ছেদে কার্ণো চক্রের কার্যকারিতা নির্ধারণ করা হইয়াছে। ইহার গুরুত্ব এই কারণে স্বীকৃত যে, যে-কোন পদার্থের উপর ক্রিয়াশীল যে কোন প্রকার চক্রীয় পদ্ধতির ক্ষেত্রেও ইহা সমভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে, যদি অবশ্য বিভিন্ন প্রক্রিয়াগুলিকে T_1 ও T_2 তাপমাত্রা সীমার মধ্যে পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা হয়। ইহা অতি সহজেই প্রমাণিত করা যাইতে পারে। ধরা যাক, একটি পরাবর্ত্য ইঞ্জিন T_1 ও T_2 তাপমাত্রাদ্বয়ের মধ্যে ক্রিয়া করিতেছে এবং উহার কার্যকারিতা কার্ণো ইঞ্জিনের কার্যকারিতা অপেক্ষা অধিক। তাহা হইলে এই দুইটি ইঞ্জিনকে এমনভাবে পরস্পর যুক্ত করা যাইতে পারে যাহাতে নূতন ইঞ্জিনটি কার্ণো ইঞ্জিনের বিপরীত দিকে ক্রিয়া করে ; ইঞ্জিন দুইটি পরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট বলিয়া উহাদের উল্লিখিতরূপ পরস্পর সংযুক্তকরণ সম্ভবপর। আনুষঙ্গিক বিভিন্ন বিষয় যদি এমনভাবে স্থিরীকৃত করা হয় যে, নিম্নতর তাপমাত্রাস্থিত

তাপআধারটিতে নূতন ইঞ্জিনটি কর্তৃক বর্জিত তাপ কার্ণো ইঞ্জিনের বিপরীতমুখী ক্রিয়াকালে উহা কর্তৃক গৃহীত তাপের সমান হয়, তাহা হইলে বলা যাইতে পারে, এই দুইটি ইঞ্জিনের উপযুক্ত সংযোগে এমন যান্ত্রিক ব্যবস্থা উদ্ভাবন করা হইয়াছে যাহা তাপশক্তিকে অবিচ্ছিন্নভাবে কার্যে রূপান্তরিত করিতেছে, অথচ পারিপার্শ্বিকে কোনরূপ প্রতিক্রিয়ামূলক পরিবর্তন ঘটিতেছে না। তাপগতি বিজ্ঞানের দ্বিতীয় সূত্র হইতে বুঝা যায় ইহা সম্পূর্ণ অসম্ভব। সুতরাং একই তাপমাত্রা সীমার মধ্যে ক্রিয়াশীল **যে কোন পরাবর্ত্য ইঞ্জিনের কার্যকারিতা কার্ণো ইঞ্জিনের কার্যকারিতার সমান হইতে হইবে।**

স্বভাবতঃই প্রশ্ন জাগিতে পারে, কার্ণো চক্রের ন্যায় পর্যায়ক্রমিক সমতাপীয় ও রুদ্ধতাপীয় পরিবর্তন অনুসরণ না করিলে কি ফলাফল ঘটিবে। এই বিষয়ে বিস্তারিত আলোচনার মধ্যে প্রবেশ না করিয়াও বলা যাইতে পারে যে, কার্ণো সমীকরণের গুরুত্ব ইহাতে কিছুমাত্র হ্রাস পায় না, কারণ ইহা প্রমাণ করা যাইতে পারে যে, যে কোন পদার্থ, যে কোন পারিপার্শ্বিক অবস্থা, অথবা প্রক্রিয়াসমূহের যে কোন পর্যায়ক্রমের ক্ষেত্রেই যে কোন পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতিকে বহুসংখ্যক কার্ণো চক্রের সমষ্টি হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে এবং ইহাদের প্রত্যেকটির ক্ষেত্রেই কার্ণো সমীকরণটি অবশ্যই প্রযোজ্য হইয়া থাকে। কার্ণো সমীকরণ একটি সর্বব্যাপী সত্য এবং ইহাই ইহার গুরুত্বের মূল কারণ।

এনট্রপির ধারণা (The Concept of Entropy) : 10·3 নং সমীকরণটির উপযুক্ত পার্শ্ব-পরিবর্তন করিলে আমরা পাই :

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{-q_1}{T_1} = 0$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{T_2 \text{ তাপমাত্রার শোষিত তাপ}}{T_2} + \frac{T_1 \text{ তাপমাত্রার শোষিত তাপ}}{T_1} = 0 \quad \ldots (10.4)$$

কার্ণো সমীকরণটি যেহেতু যে কোন পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতির ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হইয়া থাকে এবং যে কোন পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতিকে যেহেতু অন্তিম বিচারে বহু সংখ্যক কার্ণো চক্রের সমষ্টি হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে, অতএব উল্লিখিত সমীকরণটি যে কোন প্রকার **পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতির** ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হইবে। এখন, S প্রতীক দ্বারা সূচিত এনট্রপি (entropy) নামক একটি নূতন নির্ভরক (function) যদি এমনভাবে উদ্ভাবন করা হয় যাহাতে

$$\Delta S = \frac{\text{পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপ}}{\text{যে তাপমাত্রায় তাপ শোষিত হয়}} = \frac{q_{\text{পরাবর্ত্য}}}{T} \quad \ldots \ldots (10.5)$$

তাহা হইলে 10.4 নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$(\Delta S)_{T_2} + (\Delta S)_{T_1} = 0 \text{ (সম্পূর্ণ চক্রের ক্ষেত্রে)} \quad \ldots \quad (10·6)$$

10·6 নং সমীকরণটিকে সকল ক্ষেত্রে সার্বজনীনভাবে ব্যবহার করা যাইতে পারে এবং ইহা হইতে বুঝা যায় যে, যে কোন সম্পূর্ণ চক্রীয় পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রে সকল $\triangle S$ পদের সমষ্টি সর্বদাই শূন্য (0) হইয়া থাকে। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, যে-কোন পরাবর্ত্য পথে A হইতে B অবস্থায় উপনীত হইয়া অতঃপর অপর যে কোন পরাবর্ত্য পথে পুনরায় প্রাথমিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিলে প্রথম পথের $\triangle S$-এর মান দ্বিতীয় পথের $\triangle S$-এর মানের সমান হইবে। সুতরাং, কোন সিস্টেমের S-এর মান কেবল উহার অবস্থার উপব নির্ভর করে অর্থাৎ S (এনট্রপি) হইল একটি অবস্থা-নির্ভরক — এবং, ইহাই দ্বিতীয় সূত্রের সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ ফলাফল।

এনট্রপির সংজ্ঞা (Definition of Entropy) : সুতরাং এনট্রপির এইরূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে : কোন সিস্টেমের দুইটি অবস্থার এনট্রপির অন্তরফল হইল উহাদের পারস্পরিক পরাবর্ত্য রূপান্তরের জন্য যে সকল প্রক্রিয়ার সাহায্য লওয়া প্রয়োজন তাহাদের $q_{\text{পরাবর্ত্য}}/T$ পদগুলির সমষ্টির সমান ; $q_{\text{পরাবর্ত্য}}$ হইল পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপের মান এবং T হইল যে তাপমাত্রাতে তাপ শোষিত হয়। অবস্থার রূপান্তরকালে যদি তাপমাত্রা অপরিবর্তিত না থাকে, তাহা হইলে এনট্রপি পরিবর্তনের নিয়রূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে :

$$dS=\frac{dq_{rev}}{T};\ \text{অথবা},\ \triangle S=S_2-S_1=\int_1^2\frac{dq_{rev}}{T} \qquad (10.7)$$

$$\text{সুতরাং},\ \triangle S=\frac{q_{\text{পরাবর্ত্য}}}{T}\ \ (\text{স্থির তাপমাত্রায়}) \quad \ldots \quad \ldots(10.8)$$

যে-কোন প্রকার রূপান্তরে এনট্রপি পরিবর্তনের মান উল্লিখিত সমীকরণের সাহায্যে গণনা করা যাইতে পারে। (বিশেষ দ্রষ্টব্য : $dq_{rev.}$ ও $dq_{\text{পরাবর্ত্য}}$ সমার্থক)।

ইহা বিশেষভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, এনট্রপির এইরূপ সংজ্ঞার সহিত দ্বিতীয় সূত্রের কোনরূপ সম্পর্ক নাই কেবল দ্বিতীয় সূত্রটির অস্তিত্বের ফলেই এনট্রপি অবস্থা-নির্ভরক (State function) হিসাবে পরিগণিত হয় মাত্র (Eqn. 10.8)। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, যে-কোন সিস্টেমের প্রত্যেক অবস্থার জন্য উহার এনট্রপির কোন একটি সুনির্দিষ্ট মান অবশ্যই থাকে এবং সিস্টেমটি কিভাবে এই অবস্থায় উপনীত হইয়াছে তাহার উপর এনট্রপির এই মান নির্ভরশীল নহে ; সুতরাং এনট্রপির পরিবর্তন কেবলমাত্র প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থার উপর নির্ভর করে।

এনট্রপি সম্পর্কে একটি গুরুত্বপূর্ণ বিষয় বিশেষভাবে বুঝা প্রয়োজন। এনট্রপির উল্লিখিতরূপ সংজ্ঞার (Eqn 10·7 & 10.8) লব অংশটি হইল পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপের মান। ধরা যাক, কোন পাত্রে এক গ্রাম-পরমাণু মার্কারির সহিত এক গ্রাম-পরমাণু ক্লোরিনের বিক্রিয়া ঘটাইয়া 25°C (298°K) তাপমাত্রায় ও 1 বায়ু

চাপে এক গ্রাম-অণু মার্কিউরাস ক্লোরাইড উৎপন্ন করা হইল। সিস্টেমটি হইতে 31,300 ক্যালরি পরিমাণ তাপ বিমুক্ত হইবে, অর্থাৎ —31,00 ক্যালরি

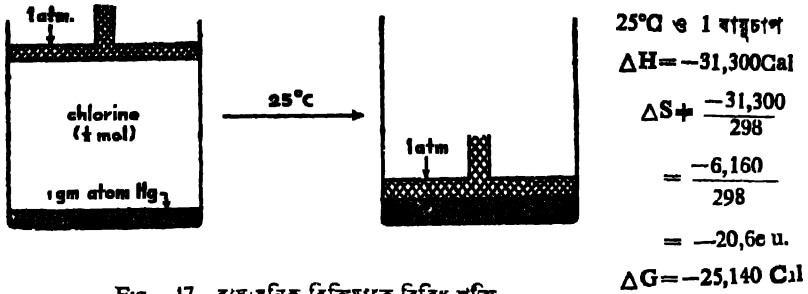



Fig. 47—রাসায়নিক বিক্রিয়াতে বিবিধ শক্তি

তাপ শোষিত হইবে। কিন্তু লক্ষণীয় বিষয় হইল এই যে, সিস্টেমের এনট্রপি পরিবর্তন ΔS-এর মান—31,300/298 এনট্রপি-একক হইবে না, কারণ উল্লিখিত বিক্রিয়াটি পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা হয় নাই। কিন্তু এই একই বিক্রিয়া পরাবর্ত্য-ভাবে বহু বিভিন্ন পদ্ধতিতে সংঘটিত করা যাইতে পারে,যথা পরাবর্তা গ্যালভানীয় কোষে ক্যালোমেল তড়িৎ-দ্বারের সহিত ক্লোরিন তড়িৎদ্বার সংযুক্ত করিয়া। এইরূপ গ্যালভানীয় কোষ দ্বারা শোষিত তাপের পরিমাণ পরিমাপ করিয়া তাহাকে তাপমাত্রা (°K) দ্বারা ভাগ করিলে উল্লিখিত বিক্রিয়াটির এনট্রপি বৃদ্ধির মান পাওয়া যাইবে। প্রকৃতপক্ষে, এইরূপ বৈদ্যুতিক কোষে মাত্র 6,160 ক্যালরি তাপ নির্গত হইয়া থাকে ; সুতরাং, এনট্রপি বৃদ্ধির মান = —6,160/298=—20.5 এনট্রপি-একক (অর্থাৎ, প্রতি মোল ক্যালোমেল গঠনের জন্য —20·5 ক্যালরি/°K) মাত্র।

আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় সম্প্রসারণে এনট্রপি পরিবর্তন (Entropy Change during Isothermal Expansion of a Perfect Gas) : ইহা পুনরায় উল্লেখ করা হইতেছে যে,এনট্রপি বৃদ্ধির মান শোষিত তাপ ও তাপমাত্রার ভাগফলের সমান নহে : পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপকে তাপমাত্রা দ্বারা ভাগ করিলে যে ভাগফল পাওয়া যায় তাহাই হইল এনট্রপি বৃদ্ধির সঠিক মান। ধরা যাক, জুল পরীক্ষার (Fig·38) অনুরূপভাবে কোন গ্যাসকে শূন্যস্থান প্রসারিত করা হইল। বাস্তব পরীক্ষায় দেখা যায় যে গ্যাসটির কিছুমাত্র তাপীয় পরিবর্তন হয় না, অর্থাৎ $q=0$। কিন্তু লক্ষণীয় বিষয় হইল, এই ক্ষেত্রে এনট্রপি বৃদ্ধির মান শূন্য নহে, কারণ উল্লিখিত সম্প্রসারণ ক্রিয়াটি পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা হয় নাই। যদি গ্যাসটিকে পরাবর্ত্যভাবে উল্লিখিতরূপে সম্প্রসারিত করা হইত, তাহা হইলে গ্যাসটি যে পরিমাণ তাপ শোষণ করিত তাহাকে তাপমাত্রা দ্বারা ভাগ করিলে এনট্রপি বৃদ্ধির সঠিক

মান পাওয়া যাইবে। এই গণনা নিম্নে দেখান হইল। যেহেতু গ্যাসটি আদর্শ গ্যাস, ও পরিবর্তনটি সমতাপীয় সুতরাং Eqn 8·19 অনুসারে $\triangle E=0$

$$\therefore\ q_{\text{পরাবর্ত্য}} = w_{\text{পরাবর্ত্য}} = RT\ ln V_2/V_1 \quad \ldots \quad (10·9)$$

$$\therefore\ \triangle S = q_{\text{পরাবর্ত্য}}/T = R ln V_2/V_1 \quad \ldots \quad (10·10)$$

আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় সম্প্রসারণে—তাহা পরাবর্ত্যই হউক কিম্বা অপরাবর্ত্যই হউক—ইহাই হইল এনট্রপি বৃদ্ধির ($\triangle S$) সঠিক মান।

প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের তুলনামূলক বিচার : (Comparative Study of the First and the Second Law) প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের প্রয়োগপদ্ধতির মধ্যে একটি মূলগত সাদৃশ্য বর্তমান। প্রথম সূত্রটির সাহায্যে সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি নামক একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ মূল ধারণা প্রতিষ্ঠিত হইয়াছে যাহা সিস্টেমের অবস্থার বৈশিষ্ট্যসূচক ; অনুরূপভাবে দ্বিতীয় সূত্রটি হইতে সিস্টেমের এনট্রপি নামক নূতন একটি নির্ভরকের উৎপত্তি ঘটিয়াছে যাহাও সিস্টেমের অবস্থার বৈশিষ্ট্যসূচক এবং যাহার মান পরিবর্তনের পথের উপর আদৌ নির্ভরশীল নহে। প্রথম সূত্রের সহিত আভ্যন্তরীণ শক্তির যে সম্পর্ক, দ্বিতীয় সূত্রের সহিত এনট্রপিরও সেই একই সম্পর্ক। একমাত্র পার্থক্য (যাহা পরে বিশদভাবে আলোচিত হইবে) এই যে, শক্তি অবিনশ্বর এবং উহা আমাদের পদার্থিক ধারণার সহিত সঙ্গতিপূর্ণ ; কিন্তু যে কোন স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতিতেই এনট্রপি সর্বদা বৃদ্ধি পায়, যাহা আমাদের সাধারণ ধারণার সম্পূর্ণ বিপরীত।

সুতরাং, প্রথমসূত্রের বিচারে প্রাথমিক অবস্থা ও অন্তিম অবস্থার মধ্যে কোন পার্থক্য নাই, কেবল শক্তি সংরক্ষিত হইলেই হইল। কোন পরিবর্তন কোন্ দিকে ঘটিবে প্রথম সূত্র হইতে তাহার কোন আভাস পাওয়া যায় না। দ্বিতীয় সূত্রটাই ঘটনার গতি নির্দেশ করে। গাণিতিক ভাষায় বলা যাইতে পারে যে, কোন নির্দিষ্ট পরিবর্তন ঘটিবে কিনা সেই বিষয়ে প্রথম সূত্র একটি আবশ্যকীয় (necessary) সর্ত আরোপ করে, কিন্তু ইহাই যথেষ্ট নহে। দ্বিতীয় সূত্রটী ঘটনা ঘটিবার পক্ষে যথেষ্ট পরিপূরক (sufficient) সর্ত স্থাপন করে।

এনট্রপির আণবিক ব্যাখ্যা (Moleculer Interpretation of Entropy) **:** সাধারণ ব্যবহারিক অভিজ্ঞতাই যদিও তাপগতি বিজ্ঞানের মূল ভিত্তি এবং ইহার সহিত পদার্থের গঠন বা আণবিক ধারণার যদিও কোনরূপ সম্পর্ক নাই, তথাপি পদার্থের আণবিক গঠন সংক্রান্ত ধারণার ভিত্তিতে এনট্রপির ব্যাখ্যা অতীব আকর্ষণীয় ও শিক্ষাপ্রদ। যেহেতু সকল প্রাকৃতিক পদ্ধতিতেই এনট্রপির মোট পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে (১৯৪ পৃষ্ঠা, 10.12 নং সমীকরণ) এবং যেহেতু প্রাকৃতিক বিভিন্ন বলের

পারস্পরিক ক্রিয়া-বিক্রিয়ায় যে কোন শৃঙ্খলাবদ্ধ বস্তুসমষ্টি বিশৃঙ্খল হইয়া পড়িবার একটি স্বাভাবিক প্রবণতা থাকে, অতএব কোন সিস্টেমের এনট্রপি বৃদ্ধির মান (ΔS)) প্রকৃতপক্ষে সিস্টেমটির আণবিক বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধির পরিচয় দেয়। সুতরাং, বলা যাইতে পারে, **কোন সিস্টেমের এনট্রপি উহার বিশৃঙ্খলার পরিমাপক।**

বিজ্ঞানী বোল্‌ট্‌জ্‌মান (Boltzmann) মাত্রিক ভিত্তিতে উল্লিখিত ধারণাটিকে তাহার বিখ্যাত সমীকরণ দ্বারা এইভাবে প্রকাশ করিয়াছেন : $S=k \ln W$; এই সমীকরণে S হইল এনট্রপি, k বোলটজ্‌মান ধ্রুবক ($=R/N$) এবং W হইল সিস্টেমের তাপগতীয় সম্ভাব্যতা (thermodynamic probability), অর্থাৎ অণুসমূহের যত বিভিন্নরূপ বিন্যাসের ফলে এই একই সিস্টেম গঠিত হইতে পারে। অবশ্য, যে-কোন সিস্টেম সর্বদাই অধিকতর এনট্রপি, অর্থাৎ অধিকতর বিশৃঙ্খলা বা অধিকতর তাপগতীয় সম্ভাবনা-বিশিষ্ট অবস্থায় কেন পরিবর্তিত হইতে চেষ্টা করে তাহা কখনই ব্যাখ্যা করা সম্ভব নহে ; ইহা প্রকৃতির একটি স্বভাব মাত্র।

এনট্রপি বৃদ্ধির সহিত অনায়ত্ত শক্তির সম্পর্ক (Increase of Entropy as a measure of Unavailable Energy) : কোন সিস্টেমের এনট্রপি বৃদ্ধির মান উহার আণবিক বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধির পরিমাপক। যেহেতু বিশৃঙ্খলার অর্থই হইল অনায়ত্ত শক্তি বা অকেজো শক্তি (unavailable energy) অর্থাৎ শক্তির যে অংশকে প্রয়োজনীয় কার্যে রূপান্তরিত করা যায় না , অতএব বলা যাইতে পারে, কোন পরিবর্তনের ফলে সিস্টেমের শক্তির কত অংশ প্রয়োজনীয় কার্যে রূপান্তরের অযোগ্য হইয়া পড়িয়াছে এনট্রপি বৃদ্ধির মান তাহা সঠিকভাবে প্রকাশ করে। বস্তুতঃপক্ষে, কোন সিস্টেমের অনায়ত্ত শক্তির পরিমাণ হইল TS এবং ভৌত-রাসায়নিক পরিবর্তনের ক্ষেত্রে উহার মান হইল TdS অথবা $T\Delta S$।

উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে এনট্রপি $R\ln V_2/V_1$—পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে (২০০ পৃষ্ঠা)। ইহার অর্থ হইল, সম্প্রসারিত গ্যাস সংকুচিত গ্যাস অপেক্ষা অধিকতর বিশৃঙ্খল এবং যদিও উহার আভ্যন্তরীণ শক্তি অপরিবর্তিত থাকে ($\Delta E=0$) কিন্তু উহার $R \ln V_2/V_1$ এইরূপ বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধির পরিমাপক। সুতরাং বলা যাইতে পারে, সংকুচিত গ্যাসের তুলনায় সম্প্রসারিত গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তিতে অপেক্ষাকৃত কম পরিমাণ প্রয়োজনীয় কার্য রহিয়াছে এবং উহার মান হইল :

$$T\Delta S=RT \ln V_2/V_1 \text{।}$$

পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য পদ্ধতিতে এনট্রপির মোট পরিবর্তন (Total Entropy Change in Reversible and Irreversible Processes) : উপরোক্ত

আলোচনায় কেবলমাত্র সিস্টেমটির এনট্রপি পরিবর্তনের বিষয় আলোচনা করা হইয়াছে, পারিপার্শ্বিকের এনট্রপির কিরূপ পরিবর্তন ঘটে তাহা উল্লেখ করা হয় নাই। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে গ্যাসটির এনট্রপি বৃদ্ধির মান পূর্ববর্তী একটি অনুচ্ছেদে গণনা করা হইয়াছে, কিন্তু উল্লিখিত পদ্ধতিটিতে শুধু গ্যাসেরই নহে, পারিপার্শ্বিকেরও এনট্রপি পরিবর্তন ঘটে। ইহা যেহেতু আদর্শ প্রকৃতির পরিবর্তন, অতএব পরাবর্ত্য সম্প্রসারণকালে গ্যাসটি যে তাপমাত্রায় যত পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে, পারিপার্শ্বিকও সেই তাপমাত্রায় ঠিক তত পরিমাণ তাপ বর্জন করে। এনট্রপি বৃদ্ধির মান যেহেতু পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপ ও তাপমাত্রার ভাগফলের সমান, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, গ্যাসটির এনট্রপি বৃদ্ধির মান পারিপার্শ্বিকের এনট্রপি হ্রাসের সমান হইবে। পরাবর্ত্যতা এবং এনট্রপির সংজ্ঞা হইতে বুঝা যায়, উল্লিখিত সিদ্ধান্তটি যে কোন পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রেই সমভাবে প্রযোজ্য হইবে। সুতরাং যে কোন পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \ldots = 0, \text{ (পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \qquad (10{\cdot}11)$$

উল্লিখিত সমীকরণটিতে ΔS_1, ΔS_2, ΔS_3 ইত্যাদি বিভিন্ন অংশের এনট্রপি বৃদ্ধির মান নির্দেশ করে। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, একটি বিচ্ছিন্ন (isolated) সিস্টেমের অভ্যন্তরে **যাবতীয় পরিবর্তন যদি পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে**, তাহা হইলে ঐ সিস্টেমের শক্তির ন্যায় এনট্রপিরও মোট পরিমাণ সর্বদা অপরিবর্তিত থাকে।

এখন, ধরা যাক, উল্লিখিত পরিবর্তনটি অপরাবর্ত্যভাবে সংঘটিত করা হইতেছে। চরম বিচারে, ধরা যাক, গ্যাসটিকে শূন্যস্থানে সম্প্রসারিত করা হইতেছে। এই ক্ষেত্রে পারিপার্শ্বিক হইতে কোনরূপ তাপ শোষিত হইবে না এবং তাহার ফলে পারিপার্শ্বিকে এনট্রপির কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিবে না। কিন্তু গ্যাসটির এনট্রপি অবশ্যই পরিবর্তিত হইবে এবং ইহার মান পূর্বোক্ত পরাবর্ত্য সম্প্রসারণকালে এনট্রপি বৃদ্ধির মানের সমান, কারণ গ্যাসটি কর্তৃক প্রকৃতপক্ষে কত তাপ শোষিত হইতেছে এনট্রপি বৃদ্ধি তাহার উপর নির্ভর করে না, **পদ্ধতিটি পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা হইলে** যত **পরিমাণ তাপ শোষিত হইত** এনট্রপি বৃদ্ধির মান তাহার উপর নির্ভরশীল। সুতরাং উল্লিখিত অপরাবর্ত্য সম্প্রসারণের পর সিস্টেম ও পারিপার্শ্বিকের এনট্রপির মিলিত মান পূর্বাপেক্ষা বৃদ্ধি পাইবে। যে কোন অপরাবর্ত্য সম্প্রসারণে ইহা প্রযোজ্য হইয়া থাকে, কারণ কোন সম্প্রসারণ ক্রিয়া পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করিলে পারিপার্শ্বিক হইতে যে তাপ বর্জিত হইত অপরাবর্ত্য সম্প্রসারণে তদপেক্ষা কম তাপ

বর্জিত হয়। সুতরাং আমরা এই অতি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তে উপনীত হই যে, **যে কোন অপরাবর্ত্য পদ্ধতিতে এনট্রপির মোট পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে,** অর্থাৎ

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \ldots\ldots > 0 \text{ (স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \quad (10{\cdot}12)$$

উদাহরণস্বরূপ, একটি উত্তপ্ত বস্তু ও একটি শীতল বস্তু পরস্পরের সংস্পর্শে আনিয়া উহাদের তাপমাত্রা সমান করা হইলে মোট এনট্রপির কিরূপ পরিবর্তন ঘটে তাহা নিয়ে আলোচিত হইতেছে। উত্তপ্ত বস্তুটি হইতে q ক্যালরি তাপ বর্জিত হইতেছে এবং শীতল বস্তুটি q ক্যালোরি তাপ গ্রহণ করিতেছে। কিন্তু যেহেতু উত্তপ্ত বস্তুটির গড় তাপমাত্রা, T_2, শীতল বস্তুটির গড় তাপমাত্রা, T_1, অপেক্ষা বেশী, অতএব উত্তপ্ত বস্তুটির এনট্রপি হ্রাসের পরিমাণ (q/T_2) শীতল বস্তুটির এনট্রপি বৃদ্ধির পরিমাণ (q/T_1) অপেক্ষা কম ; সুতরাং, এই পদ্ধতিতে এনট্রপির মোট পরিমাণ বৃদ্ধি পাইতেছে। যে কোন প্রাকৃতিক, অর্থাৎ স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতির ক্ষেত্রেই ইহা প্রযোজ্য। সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$\left.\begin{aligned} &(\text{ক}) \quad \Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \text{ (পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \\ &(\text{খ}) \quad \Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} > 0 \text{ (স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \end{aligned}\right\} \ldots(10{\cdot}13)$$

উল্লিখিত তথ্যটির ভিত্তিতে বিজ্ঞানী ক্লাউসিয়ুস (Clausius) প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের মূল বক্তব্যকে একত্রে এইভাবে প্রকাশ করেন : **বিশ্বব্রহ্মাণ্ডের শক্তি স্থির অপরিবর্তিত থাকে, কিন্তু এনট্রপি ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইয়া চরম মানে পৌঁছিবার চেষ্টা করে।**

10.13 নং সমীকরণ দুইটির তাৎপর্য আমাদের বস্তুতান্ত্রিক দৃষ্টিভঙ্গীর পক্ষে কিছুটা ভীতিজনক। এই সমীকরণ দুইটি হইতে বুঝা যায় যে, আমাদের চারিদিকে এই বিশ্বচরাচরে যেখানে যাহা কিছু ঘটিতেছে তাহাতেই এনট্রপির (অর্থাৎ অনায়ত্ত বা অকেজো শক্তির) মোট পরিমাণ বৃদ্ধি পাইতেছে, যদিও শক্তির মোট পরিমাণ স্থির অপরিবর্তিত থাকে। স্পষ্টতঃই বিশ্বচরাচর অতি ধীরে ধীরে, কিন্তু সুনিশ্চিত-ভাবে এমন একটি অবস্থার প্রতি অগ্রসর হইতেছে, যে-অবস্থায় অনায়ত্ত শক্তির মান সর্বোচ্চ এবং আণবিক বিশৃঙ্খলার মান চরম। এই অবস্থায় উপনীত হইলে প্রয়োজনীয় কোন রকম কার্য সম্পাদন করা সম্পূর্ণ অসম্ভব হইয়া পড়িবে এবং জীবন বলিতে আমরা যাহা বুঝি তাহার গতি স্তব্ধ হইবে। গত শতাব্দীতে বিজ্ঞানী ক্লাউসিয়ুস্ এই অপ্রতিরোধ্য অবশ্যম্ভাবী পরিণতির বিষয় বিশেষভাবে অনুধাবন

করিতে সক্ষম হন এবং তিনি এই ভবিষ্যদ্বাণী উচ্চারণ করেন যে, বিশ্বব্রহ্মাণ্ডের তাপীয় মৃত্যু (thermal death) অনিবার্য, যখন সর্বত্র তাপমাত্রা সমান হইবার ফলে কোনরূপ কার্য সম্পাদন করা সম্ভব হইবে না।

সাম্যাবস্থার শর্ত (Conditions of Equilibrium) : 10.11 নং সমীকরণটি হইতে সাম্যাবস্থার সর্বাধিক সার্বজনীন শর্তের আভাস পাওয়া যায়। যেহেতু যে কোন পরাবর্ত্য পদ্ধতির সকল পর্যায়গুলি প্রকৃতপক্ষে সাম্যাবস্থার পরিচায়ক, অতএব সাম্যাবস্থাস্থিত যে কোন সিস্টেমের ক্ষেত্রে নিম্নোক্ত শর্তটি অতি অবশ্যই প্রতিপালিত হইবে :

$$dS=0 \quad \text{(বিচ্ছিন্ন সিস্টেমের পক্ষে)} \quad \ldots \quad (10.14)$$

এই সূত্রটি সাম্যাবস্থার সর্ব্বব্যাপক শর্ত, কিন্তু রাসায়নিক সিস্টেমে ব্যবহারের পক্ষে কিছুটা অসুবিধাজনক। কারণ ইহাতে সিস্টেম ও পারিপার্শ্বিক সকলকেই গণনার মধ্যে লইতে হইবে। ইহার অপেক্ষা সুবিধাজনক সর্ত পরবর্তী বিভাগে আলোচনা করা হইয়াছে।

মুক্ত-শক্তি নির্ভরক (Free Energy Functions) : এনট্রপি ঘটিত 10.14 নং সমীকরণটি সাম্যাবস্থার সর্বাপেক্ষা মূলগত শর্ত হইলেও রাসায়নিক সিস্টেমের ক্ষেত্রে ইহার প্রয়োগ বিশেষ অসুবিধাজনক ; কারণ, কেবল পরীক্ষামূলক সিস্টেমটির এনট্রপি পরিবর্তন গণনা করিলেই চলিবে না, উপরন্তু পারিপার্শ্বিকের এনট্রপি পরিবর্তনও নির্ধারণ করিতে হইবে। রসায়নবিদগণ লক্ষ্য করিয়াছেন যে, রাসায়নিক সাম্যাবস্থার প্রকৃতি নির্ধারণে মুক্ত-শক্তি (A ও G ; নিম্নে দ্রষ্টব্য) নামক দুইটি নির্ভরকের ব্যবহার যথেষ্ট সহায়ক হইয়া থাকে ; ইহারা সিস্টেমের নিজস্ব ধর্ম এবং ইহাদের ব্যবহারে পারিপার্শ্বিকের কোনরূপ সম্পর্ক নাই। নিম্নে এই দুইটি নির্ভরক সম্বন্ধে আলোচনা করা হইল।

হেলম্‌হোল্‌ৎজ মুক্ত-শক্তি, A : প্রথম নির্ভরকটিকে বলা হয় হেলম্‌হোল্‌ৎজ মুক্ত-শক্তি (বা কার্যধেয়-নির্ভরক) (Helmholtz free energy or Work content function) ; ইহাকে A প্রতীক দ্বারা প্রকাশ করা হয় (A=Arbeit, কার্যের জার্মান) এবং ইহার সংজ্ঞা নিম্নরূপ :

$$A=E-TS \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (10.15)$$

$$\Delta A=\Delta E-T\Delta S \quad \text{(স্থির তাপমাত্রায়)} \quad \ldots \quad (10.16)$$

পূর্ববর্তী অনুচ্ছেদে প্রদত্ত এনট্রপির সংজ্ঞা হইতে স্পষ্ট বুঝা যায় যে, $T\Delta S$ হইল অনায়ত্ত শক্তি এবং ΔE হইল মোট শক্তি, এবং উহাদের অন্তরফল, অর্থাৎ ΔA হইল যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে। নিম্নে ইহা প্রমাণিত করা হইল।

এনট্রপির সংজ্ঞা অনুসারে, স্থির তাপমাত্রার ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$\Delta S = q_{rev.}/T$$

আমরা জানি, পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রে সর্বাধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া যায়, এবং এই ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রটি প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$\Delta E = q_{rev.} - w_{max}$$

10.16 নং সমীকরণে উল্লিখিত মান দুইটি বসাইলে আমরা পাই :

$$-\Delta A = w_{max} \quad \cdots \quad \cdots \quad (10.17)$$

অর্থাৎ, কার্যধেয়-নির্ভরক, A-এর হ্রাস সিস্টেমটি কর্তৃক স্থির তাপমাত্রায় যে সর্বাধিক কার্য করা সম্ভব, তাহার মান।

আধুনিক রাসায়নিক তাপগতিবিজ্ঞানে হেল্‌ম্‌হোলৎজ মুক্ত-শক্তি, A,-এর ব্যবহার খুবই সীমিত হইয়া গিয়াছে। এবং ইহার পরিবর্তে গিবস্‌ মুক্ত-শক্তি G-র ব্যবহারই সর্বস্তরে প্রচলিত হইয়াছে। ইহার কারণ এই নহে যে, A-নির্ভরকটি G-এর নির্ভরক অপেক্ষা কম শক্তিশালী। বস্তুতঃ উভয়েই সমান শক্তিশালী এবং নিজ নিজ ক্ষেত্রে অপরিহার্য্য। G-এর অধিক ব্যবহারের কারণ এই যে, আধুনিক রসায়নে বিক্রিয়াগুলি স্থির চাপ ও স্থির তাপমাত্রায় করা হয়। প্রাথমিক স্তরে ছাত্রদের শুধু G-এর ব্যবহার আয়ত্ত করাই সমীচীন।

গিবস্‌ মুক্ত-শক্তি, G : দ্বিতীয় নির্ভরকটিকে বলা হয় মুক্ত-শক্তি (অথবা গিব্‌স্‌ মুক্ত-শক্তি বা গিব্‌স নির্ভরক বা মুক্ত-এনথ্যালপি)। ইহাকে G প্রতীক দ্বারা নির্দেশ করা হয় এবং রাসায়নিক তাপগতি বিজ্ঞানে ইহার অজস্র প্রয়োগ; ইহার সংজ্ঞা নিম্নরূপ :

$$G = H - TS \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad (10.18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (স্থির তাপমাত্রায়)} \quad \cdots \quad (10.19)$$

মনে করা যাক, স্থির তাপমাত্রা T এবং স্থির চাপ P-তে একটি পরাবর্ত্য পরিবর্তন ঘটিতেছে এবং সিস্টেমের আয়তন ΔV পরিমাণ বৃদ্ধি পাইতেছে। সম্প্রসারণের ফলে সিস্টেমটি কর্তৃক কৃত কার্যের মান হইল $P\Delta V$ এবং ধরা যাক, সিস্টেমটি নিজস্ব সম্প্রসারণের অতিরিক্ত আরও w' পরিমাণ কার্য* করে যাহাকে বলা যাইতে পারে

* এই বিষয়টির দ্বারা কোনরূপ জটিলতা সৃষ্টি হওয়া উচিত নহে। যে কোন পরাবর্ত্য পরিবর্তনের ক্ষেত্রে মোট যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা কেবল সিস্টেমের সম্প্রসারণ বা সংকোচনের ফলে প্রাপ্ত চাপ × আয়তন ধরণের কার্য নয়, ইহা ব্যতীতও আরও অধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া সম্ভবপর। উদাহরণস্বরূপ, পূর্বোল্লিখিত ক্যালোমেল গঠন বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে সিস্টেমের আয়তন পরিবর্তনের জন্য চাপ × আয়তন কার্য হইল মাত্র $-\frac{1}{2}RT$ (প্রায় − 300 ক্যালরি), কিন্তু এই বিক্রিয়াকালে মোট যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহার মান কয়েক সহস্র ক্যালরি (Fig. 46 দ্রষ্টব্য)।

নীট কার্য (Net work)। সুতরাং, সিস্টেমটি কর্তৃক কৃত মোট কার্যের পরিমাণ হইল $w = w' + P\Delta V$। সুতরাং, প্রথম সূত্রের সাহায্যে আমরা পাই :

$$\Delta E = (q_{rev.})_p - w = (q_{rev.})_p - w' - P\Delta V$$

$$\therefore \quad \Delta E + P\Delta V = (q_{rev.})_p - w'$$

8.9 নং সমীকরণের (১৩৮ পৃষ্ঠা) সাহায্যে ইহাকে লেখা যাইতে পারে :

$$\Delta H = (q_{\text{পরাবর্ত্য}})_p - w'$$

অবশ্য, দ্বিতীয় সূত্রের সমীকরণ হইতে আমরা জানি, $\Delta S = (q_{\text{পরাবর্ত্য}})_p / T$। মুক্ত-শক্তি অপেক্ষকের সংজ্ঞায়, অর্থাৎ 10.19 নং সমীকরণে ($\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$) উল্লিখিত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$\Delta G = (q_{rev.})_p - w' - T(q_{rev.})/T$$

$$= -w'$$

$$\therefore \quad -\Delta G = w' = w - P\Delta V \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (10.20)$$

সুতরাং, গিব্‌স্ মুক্ত-শক্তির হ্রাসের পরিমাণ স্থির চাপ ও স্থির তাপ-মাত্রায় নীট কার্যের সমান, অর্থাৎ $(-\Delta G)$ মোট সর্বাধিক কার্য এবং সিস্টেমের নিজস্ব আয়তন পরিবর্তন হেতু চাপ × আয়তন পরিবর্তন কার্যের অন্তরফলের সমান।

যে কোন পরাবর্ত্য পদ্ধতিতেই সর্বাধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া যায়—শিক্ষার্থিগণের পক্ষে প্রথমেই অতি সতর্কভাবে এই ভ্রান্ত ধারণা দূর করা প্রয়োজন; উল্লিখিত ধারণাটি সম্পূর্ণ ভ্রান্ত। মূল বক্তব্য হইতেছে এই যে, কোন পরিবর্তনকে অপরাবর্ত্যভাবে পরিচালিত করিলে যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যায় তদপেক্ষা পরাবর্ত্য পদ্ধতিতে অধিক কার্য লাভ করা সম্ভব। কিন্তু একই পরিবর্তনকে অসংখ্য বিভিন্ন পরাবর্ত্য পথে পরিচালিত করা সম্ভব এবং এই বিভিন্ন পথে কার্যের পরিমাণ বিভিন্ন হইতে পারে। অন্যভাবে বলা যায়, কোন সিস্টেমের কেবলমাত্র প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থা সুনির্দিষ্ট করিয়া দিলে এই পরিবর্তন হইতে সর্বাধিক কত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা সঠিকভাবে বলা সম্ভব নহে। অবশ্য, যদি এইরূপ একটি অতিরিক্ত শর্ত আরোপ করা হয় যে, পরিবর্তনকালে তাপমাত্রা অপরিবর্তিত থাকে, তাহা হইলেই কেবল পরাবর্ত্য কার্যের সর্বাধিক মান সুনির্দিষ্ট হইয়া থাকে এবং ইহা সিস্টেমটির কার্যধেয়—নির্ভরকের হ্রাসের $(-\Delta A)$ সমান।

শিক্ষার্থিগণের পক্ষে 10.17 ও 10.20 নং সমীকরণ দুইটির তাৎপর্য লক্ষ্য করা প্রয়োজন, অর্থাৎ $-\Delta A =$ মোট কার্য (স্থির তাপমাত্রায়) এবং $-\Delta G =$ নীট কার্য (স্থির চাপ ও স্থির তাপমাত্রায়)। আরও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, পরিবর্তনের

সকল পর্যায়েই তাপমাত্রা বরাবর স্থির অপরিবর্তিত রাখিতে হইবে, কারণ অন্যথায় আমাদের ব্যবহৃত সমীকরণটি, অর্থাৎ $T\Delta S = q$ (পরাবর্ত্য) প্রযোজ্য হইবে না। চাপ সম্পর্কিত যে একটিমাত্র পদ আমরা ব্যবহার করিয়াছি, অর্থাৎ $P\Delta V$, তাহা হইতে বুঝা যায় যে, সিস্টেমের প্রাথমিক ও অন্তিম চাপের মান সমান হইতে হইবে, কিন্তু রূপান্তরকালে প্রয়োজন হইলে চাপ পরিবর্তন করা চলিতে পারে, যদি অবশ্য পদ্ধতিটিকে সামগ্রিকভাবে পরাবর্ত্যভাবে পরিচালিত করা হয়। এই বিষয়টি অতি গুরুত্বপূর্ণ এবং বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন।

মুক্ত-শক্তি এবং রাসায়নিক সাম্যাবস্থা (Free Energy and Chemical Equilibrium) : গিব্‌স্ মুক্তশক্তি G-এর সাম্যাবস্থা বিচারে বিশেষ গুরুত্ব আছে। ইহার কারণ দুইটি। প্রথমতঃ স্থির চাপে ও স্থির তাপমাত্রায় যে কোন স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতিতে G-এর মান হ্রাস পাইয়া একটি সর্বনিম্ন প্রান্তিক মানে নামিয়া আসে এবং এই অবস্থাই সিস্টেমের সাম্যাবস্থা সূচিত করে। দ্বিতীয়তঃ, সাম্যাবস্থায় পৌঁছিলে যে কোন পরাবর্ত্য পরিবর্তনে G-এর মান অক্ষুণ্ণ থাকে, অর্থাৎ,

$$\Delta G = 0 \text{ (সাম্যাবস্থায়, স্থির চাপে ও তাপ মাত্রায়) } \quad \dots \quad (10.21)$$

ইহার মূল কারণ হইল এই যে, পরাবর্ত্য পদ্ধতি সাম্যাবস্থা সূচক গতিপথ অনুসরণ করে (পৃঃ ১৯০) এবং এই প্রকার পরিবর্তনে $\Delta H = T\Delta S$ কারণ উভয়েই q_p-এর সমান। তরল বাষ্পের সাম্যাবস্থায় (Fig. 43) এই ব্যাপার অতি সহজেই বোঝা যায়। যদি 1 মোল তরল পরাবর্ত্যভাবে বাষ্পে পরিণত হয় তবে সিস্টেম ΔH (লীন তাপ) তাপ শোষণ করে কিন্তু এনট্রপি $\Delta H/T$ বৃদ্ধি পায়, সুতরাং $\Delta G = \Delta H - T(\Delta H/T) = 0$। রাসায়নিক সাম্যাবস্থায়ও ইহা খাটে। সুতরাং স্থির চাপে ও স্থির তাপমাত্রায় পরিবর্তনের পক্ষে আমরা লিখিতে পারি—

$$\Delta G = 0 \text{ (সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে) } \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (10.21)$$

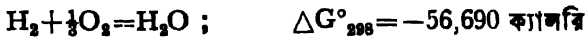
$$\Delta G = (-) \text{ ঋণাত্মক (স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতির ক্ষেত্রে) } \quad \dots \quad \dots \quad (10.22)$$

$$\Delta G = (+) \text{ ধনাত্মক (অপ্রাকৃতিক পদ্ধতির ক্ষেত্রে) } \quad \dots \quad \dots \quad (10.23)$$

স্থির চাপে ও তাপমাত্রায় সাম্যাবস্থার গতি ও স্থিতি আলোচনার পক্ষে উপরের তিনটী সমীকরণ বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ। গিব্‌স্ অপেক্ষকের এই নিয়মগামিতা যান্ত্রিক সিস্টেমে স্থিতি-শক্তির (potential energy) সর্বনিম্ন হওয়ার প্রবণতার অনুরূপ। মুক্ত-শক্তিকে এই হিসাবে স্থিতি-শক্তির তাপগতীয় সগোত্র মনে করা যাইতে পারে। অবশ্য এই দুইটি শক্তির মূলগত পার্থক্য আছে। যান্ত্রিক শক্তি অবিনশ্বর, কিন্তু গিব্‌স্ মুক্ত-শক্তির এ রকম কোন রক্ষণশীলতা নাই ; সেজন্য অনেক বিজ্ঞানী

ইহাকে এই যুক্তিতে মুক্ত শক্তি আখ্যা দেওয়ার বিরোধী, তাঁহারা ইহাকে গিব্‌স্‌ অপেক্ষক বলেন।

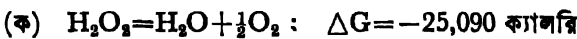
রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতা এবং মুক্ত-শক্তি (Chemical Affinity and Free Energy) : 10.22 নং সমীকরণ হইতে স্পষ্ট বুঝা যায়, যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় গিব্‌স্‌ মুক্ত-শক্তির পরিবর্তনই ($\triangle G$) বিক্রিয়াটির পরিচালক বল, অর্থাৎ বিক্রিয়াটি সংঘটিত হইবার প্রবণতা, এবং যে-সকল পদ্ধতির ক্ষেত্রে $\triangle G$-এর মান ঋণাত্মক কেবল সেই পদ্ধতিগুলিই স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটিতে পারে।

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O \;; \qquad \triangle G^\circ_{298} = -56{,}690 \text{ ক্যালরি}$$

এই বিক্রিয়াটির অর্থ হইল, একক বায়ুচাপ ও 25°C তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের সংযোগে এক মোল পরিমাণ জল উৎপন্ন করা হইলে সিস্টেমটির মুক্ত শক্তি 56,690 ক্যালরি পরিমাণ হ্রাস পায়। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, এই বিক্রিয়াটিকে যদি পরাবর্ত্যভাবে পরিচালিত করা হইত তাহা হইলে 56,690 ক্যালরি পরিমাণ নীট কার্য পাওয়া যাইত; সুতরাং ইহা একটি স্বতঃস্ফূর্ত বিক্রিয়া এবং প্রমাণ অবস্থার হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতার মান হইল 56,690 ক্যালরি। সুতরাং, স্থির চাপে ও স্থির তাপমাত্রায়—

$$\text{সংযোগ-প্রবণতা} = -\triangle G = w' = \text{নীট কার্য} \qquad \ldots \qquad (10{\cdot}24)$$

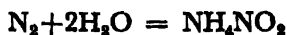
নিম্নলিখিত সমীকরণ দুইটির ক্ষেত্রে উপরোক্ত ধারণাটির ব্যবহারিক প্রয়োগ-পদ্ধতি দেখানো হইয়াছে; এই সমীকরণ দুইটিতে হাইড্রোজেন পারক্সাইডের দুইটি বিভিন্ন বিয়োজন-পদ্ধতি এবং উহাদের গিব্‌স্‌ মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের তাত্ত্বিক মান প্রদত্ত হইয়াছে।

(ক) $H_2O_2 = H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$: $\triangle G = -25{,}090$ ক্যালরি

(খ) $H_2O_2 = H_2 + O_2$; $\triangle G = +31{,}470$ ক্যালরি

ইহা হইতে স্পষ্ট বুঝা যাইতেছে, হাইড্রোজেন পারক্সাইড কেন হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের পরিবর্তে জল ও অক্সিজেনে বিয়োজিত হইয়া থাকে।

কোন পদ্ধতির $\triangle G$-এর মান ঋণাত্মক হইলেই যে উহা স্বতঃস্ফূর্তভাবে সংঘটিত হইবে তাহা নহে; ইহা বিক্রিয়াটি ঘটিবার সম্ভাব্যতা প্রকাশ করে মাত্র, যদি অবশ্য বিভিন্ন পারিপার্শ্বিক অবস্থা বিক্রিয়ার অনুকূল হয়। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের মিশ্রণ দীর্ঘদিন ধরিয়া রাখিয়া দিলেও উহার কোনরূপ লক্ষণীয় পরিবর্তন ঘটে না; কিন্তু কোন অনুঘটক, যথা প্লাটিনাইস্‌ড্‌ অ্যাস্‌বেস্টস প্রবেশ করাইবা মাত্র উহারা এত দ্রুতগতিতে পরস্পর বিক্রিয়া করে যে বিস্ফোরণ ঘটে। কিন্তু এই বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে $\triangle G$-এর মানের যদি হ্রাস না ঘটিত,

অর্থাৎ বিক্রিয়াটি সংঘটিত হইবার তাপগতীয় সম্ভাব্যতা যদি না থাকিত, তাহা হইলে কোন অনুঘটকের উপস্থিতিতেই কোন প্রকারেই উহাদের বিক্রিয়া ঘটানো সম্ভব হইত না। ধরা যাক, আমরা নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির সাহায্যে অ্যামোনিয়াম নাইট্রাইট উৎপন্ন করিতে চাই :

$$N_2+2H_2O = NH_4NO_2$$

কোন্ অনুঘটক এই বিক্রিয়াটিকে ত্বরান্বিত করিতে পারে এবং এই বিক্রিয়াটি বাস্তবক্ষেত্রে রূপায়িত করা সম্ভব কিনা তাহা নির্ধারণের জন্য পরীক্ষা-নিরীক্ষা করা সম্পূর্ণ অনাবশ্যক ও অর্থহীন ; প্রথমেই বিভিন্ন জ্ঞাত তাপীয় তথ্যাদির ভিত্তিতে ΔG-এর মান গণনা করিয়া লক্ষ্য করা প্রয়োজন উহা ধনাত্মক না ঋণাত্মক। প্রকৃতপক্ষে এই বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে ΔG ধনাত্মক এবং উহার মান যথেষ্ট অধিক; সুতরাং খুব সহজেই পূর্বাভাস করা যাইতে পারে যে ব্যবসায়িক ভিত্তিতে এই বিক্রিয়াটির সফল হইবার সম্ভাবনা খুবই স্বল্প। রাসায়নিক বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তি নির্ণয়ের পদ্ধতি চতুর্দশ ও অষ্টাদশ অধ্যায়ে দ্রষ্টব্য।

বিক্রিয়া-তাপ ও সংযোগ-প্রবণতা : বিক্রিয়াতাপ যে সংযোগ-প্রবণতার পরিমাপক নহে তাহা 10.24 সমীকরণ হইতে সার্বিকভাবে বুঝা যায়। এই সমীকরণ ও ΔG-এর সংজ্ঞা (Eqn. 10.19) হইতে সহজেই দেখান যায় যে, স্থির T ও P-তে—

$$\text{সংযোগ প্রবণতা} = -\Delta G = w' = \text{নীট্ কার্য} = Q_p + T\Delta S \quad \ldots \quad (10.25)$$

অর্থাৎ ΔS যদি ধনাত্মক হয় তাহা হইলে আমরা বিক্রিয়াতাপ (Q_p) অপেক্ষা বেশী নীট কার্য্য পাইব ; অবশ্য শৃঙ্খলা→বিশৃঙ্খলা রূপান্তরই এই অতিরিক্ত শক্তির উৎস। ΔS যদি ঋণাত্মক হয় তবে নীট কার্য্য Q_p অপেক্ষা কম হইবে কারণ কিছু শক্তি বিশৃঙ্খলা→শৃঙ্খলা রূপান্তরে পরিবর্তিত হইবে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, Q_p ঋণাত্মক হইলেও (অর্থাৎ, তাপশোষক বিক্রিয়া হইলেও) নীট কার্য্য ধনাত্মক হইতে পারে, যদি $T\Delta S$ যথেষ্ট ধনাত্মক হয়। ইহা হইতে পরিষ্কার বুঝা যায় যে, বিক্রিয়া-তাপ সংযোগ-প্রবণতার পরিমাপক হইতে পারে না, এবং বার্থেলো ও টমসেন্ এই ব্যাপারে ভুল অনুমান করিয়াছিলেন (পৃঃ ১৮১)। $T\Delta S$ সাধারণতঃ Q_p এর তুলনায় খুব ছোট হয় ও সেজন্য অনেক ক্ষেত্রেই Q_pকে সংযোগ-প্রবণতার পরিমাপক বলিয়া মনে হয় এবং ইহাই বার্থেলো ও টমসেনের ভুল অনুমানের জনক।

তাপমাত্রার সহিত সর্বাধিক কার্যের পরিবর্তন : গিব্স্-হেল্মহোল্ৎজ সমীকরণ (Variation of Maximum Work with Temperature : Gibbs-Helmholtz Equation) : কার্নো চক্র হইতে প্রাপ্ত দ্বিতীয় সূত্র সমীকরণটি কোন

নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ হইতে সর্বাধিক কত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা প্রকাশ করে এবং প্রথম সূত্রটি এই তাপের সহিত আভ্যন্তরীণ শক্তির সম্পর্ক প্রকাশ করে। সুতরাং এই দুইটি সমীকরণ হইতে শোষিত তাপ (q) অপনয়ন করিলে আভ্যন্তরীণ শক্তি ও সর্বাধিক কার্যের পারস্পরিক সম্পর্ক পাওয়া যাইতে পারে, এবং এই সম্পর্কই গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎজ সমীকরণ (G—H Equation) নামে খ্যাত। G—H সমীকরণ তিন রকমে প্রকাশ করা যায়: (*i*) Q-Form অর্থাৎ ধ্রুপদী (classical) Form ; (*ii*) A—Form, এবং (*iii*) G-Form।

(*i*) **ক্লাসিকাল আকার (G—H সমীকরণ):** কার্নো চক্র হইতে আমরা পাই: $w_{max}=q_2\dfrac{T_2-T_1}{T_2}$

(T_2-T_1) এর মান অল্প হইলে প্রাপ্ত কার্যের মানও অল্প হইবে। এই দুইটিকে ক্ষুদ্রান্তিম রাশি (infinitesimals) দ্বারা প্রকাশ করিলে লেখা যাইতে পারে:

$$dw_{max}=q\frac{dT}{T}\ \text{অর্থাৎ}\ q=T\frac{dw_{max}}{dT}$$

প্রথম সূত্র সমীকরণে ($\Delta E=q-w$) q-এর এই মান বসাইলে আমরা পাই

$$\Delta E+w_{max} = T\frac{dw_{max}}{dT} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (10.26)$$

w_{max} দুইটি চলরাশির অপেক্ষক (function of two variables) বলিয়া উল্লিখিত সমীকরণে হয় স্থির আয়তনে নতুবা স্থির চাপে অন্তরকলিত (differentiated) করিতে হইবে। স্থির আয়তনে করিলে পাওয়া যায় (যেহেতু $\Delta E=-Q_v$, *Eqn.* 8.5):

$$(1)\quad w_{max}-Q_v=T\left(\frac{dw_{max}}{\partial T}\right)_V \quad \ldots \quad \ldots \quad (10.27)$$

সমীকরণ 10.26 এবং 10.27কে গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোলৎজ সমীকরণের ক্লাসিকাল form কিম্বা Q—Form বলা যায়। এই সমীকরণ হইতে পরিষ্কার বোঝা যায় যে বিক্রিয়া-তাপ (Q_v) ও সর্বাধিক কার্য (w_{max}) সাধারণতঃ সমান হয় না।

(*ii*) **A-Form (গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোলৎজ সমীকরণ):** আমরা জানি, $w_{max}=-\Delta A$ (10.17 সমীকরণ)। সুতরাং 10.26-কে লেখা যাইতে পারে—

$$(2)\quad \Delta A-\Delta E=T\left(\frac{\partial \Delta A}{\delta T}\right)_V \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (10.28)$$

$$\text{এবং}\ (3)\quad A-E=T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (10.29)$$

(*iii*) G-Form (গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোলৎজ সমীকরণ):

অনুরূপভাবে স্থির চাপ অবস্থার ক্ষেত্রে w_{max} এর পরিবর্তে $-\triangle G+P\triangle V$ (10.19 নং সমীকরণ) লিখিলে আমরা পাই :

$$(4) \quad \triangle G-\triangle H=T\left(\frac{\partial \triangle G}{\delta T}\right)_P \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (10.30)$$

$$(5) \quad G-H=T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \ldots \quad . \quad \ldots \quad (10.31)$$

উপরের পাঁচটি সমীকরণকে—অবশ্য ইহারা মূলতঃ একই—গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌-হোলৎজ সমীকরণ বলা হয়। ইহাদের প্রতিপাদ্য হইল এই যে, বিক্রিয়াতাপ ও সর্বাধিক কার্যের মান সাধারণতঃ সমান হয় না ; ইহাদের অন্তরফল সর্বাধিক কার্যের তাপমাত্রা গুণাঙ্কের উপর নির্ভরশীল। রসায়নশাস্ত্রে 10.30 সমীকরণ অর্থাৎ $\triangle$G-Form-ই সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ।

গিব্‌স্‌-হেল্‌মহোল্‌ৎজ সমীকরণটি তাপগতি বিজ্ঞানের একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ সমীকরণ, কারণ ইহাতে তাপগতি বিজ্ঞানের দুইটি সূত্রেরই সুষ্ঠু সমন্বয় করা হইয়াছে এবং যে-কোন তাপগতীয় সম্পর্ক এই সমীকরণটি অথবা ইহার অন্য কোন ভিন্ন রূপ হইতে সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। নিম্নে (পৃঃ ২০৪) এই সম্পর্কে একটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল (ক্লাপেরন সমীকরণ)।

আয়তন ও তাপমাত্রার সহিত হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎজ মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন : মুক্ত-শক্তির সংজ্ঞাকে অন্তরকলন করিলে অনায়াসে dG কিম্বা dA-এর মান পাওয়া যায়। A-এর ক্ষেত্রে V এবং T-কে, এবং G-এর ক্ষেত্রে P এবং T-কে স্বাধীন চলরাশি হিসাবে গণ্য করিতে হইবে।

সংজ্ঞা অনুসারে : $A=E-TS \quad \therefore \quad dA=dE-TdS-SdT$

প্রথম সূত্র অনুসারে, $dE=dq-PdV \quad \therefore \quad dA=dq-PdV-TdS-SdT$

সমাবর্ত্য পরিবর্তনের ক্ষেত্রে $dq=TdS$

$$\text{সুতরাং, } dA=-SdT-PdV \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (10.32)$$

ইহাই হেল্‌ম্‌হোলৎজ মুক্তশক্তি (A)-এর অন্তরকলিত রূপ। দ্রষ্টব্য যে এই ক্ষেত্রে T এবং V স্বাধীন চলরাশি।

(*i*) **তাপমাত্রা পরিবর্তনে A :**

স্থির আয়তনে $dV=0$ সুতরাং $dA=-SdT$

$$\text{অর্থাৎ } \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V=-S; \therefore \left(\frac{\partial \triangle A}{\partial T}\right)_V=-\triangle S \quad \ldots \quad (10{\cdot}33)$$

লক্ষণীয় যে এনট্রপির মান সব সময়ে ধনাত্মক হয়, সুতরাং তাপমাত্রা বৃদ্ধির সহিত কার্যধের A-এর মান হ্রাস পায়।

(*ii*) **আয়তন পরিবর্তনে A :**

10·32 নং সমীকরণে $dT=0$ বসাইলে আমরা পাই—

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T=-P\,;\ \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial V}\right)_T=-\Delta P \qquad \ldots \qquad (10\cdot34)$$

তাপমাত্রা ও চাপের সহিত গিব্‌স-মুক্তশক্তির পরিবর্তনের হার : যেহেতু সংজ্ঞা অনুযায়ী $G=H-TS$ এবং $H=E+PV$ এবং যেহেতু ইহারা সম্পূর্ণ অন্তরকলন যোগ্য, আমরা এই দুইটী সমীকরণকে অন্তরকলন করিয়া পাই—

$$dG=dH-TdS-SdT \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (a)$$

এবং, $$dH=dE+PdV+VdP \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (b)$$

dH অপনয়ন করিয়া আমরা পাই—

$$\therefore\ dG=dE+PdV-TdS-SdT+VdP \qquad \ldots \qquad (c)$$

এখন, প্রথম সূত্রানুযায়ী $dE+PdV=$শোষিত তাপ (পৃঃ ১৪০ সমীঃ 8.3) এবং দ্বিতীয় সূত্রানুযায়ী $TdS=$পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপ। যেহেতু অন্তরকলন পরাবর্ত্যপন্থা নির্দেশ করে, সেহেতু আমরা $dE+PdV$-কে TdS-এর সহিত সমীকৃত করিতে পারি এবং এইভাবে (c) সমীকরণের ($dE+PdV$) ও TdS-কে অপনয়ন করিয়া দিতে পারি। অতঃপর আমরা গিবস্‌-মুক্তশক্তির অন্তরকলিত রূপ পাই,—

$$dG=-SdT+VdP \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (10\cdot35)$$

এই স্থলে T ও P হইল স্বনির্ভর চলরাশি, ; ইহা একটি অত্যন্ত দরকারী সমীকরণ।

(*i*) **তাপমাত্রা পরিবর্তন**—স্পষ্টতঃই, যদি P ধ্রুবক হয় (*i.e.* $dP=0$), তবে

$$(a)\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P=-S, \quad \ldots \quad (b)\ \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P=-\Delta S \qquad \ldots \qquad (10{,}36)$$

ইহা হইতে তাপমাত্রার সহিত মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন প্রতীয়মান হয়।

লক্ষ্য করিবার বিষয় হইল যে, যেহেতু যে কোন সিস্টেমে S (এন্‌ট্রপি) সর্বদা ধনাত্মক, সেহেতু 10.35 (*a*) নং সমীকরণটি দৃঢ়রূপে প্রমাণ করে যে, যে কোন 'বিশুদ্ধ' পদার্থের মুক্ত-শক্তি G তাপ মাত্রা বৃদ্ধির সহিত সব সময়েই কমিয়া যায়। ইহা হইতে প্রতীত হয় যে, আণবিক ভিত্তিতে যে কোন সিস্টেম তাপমাত্রা-বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে ক্রমশঃই বেশী এলোমেলো বা অব্যবস্থিত হইয়া পড়ে। 10.35 (*b*) নং সমীকরণের অর্থ হইল, স্থির চাপে যে কোন পরিবর্তনের ক্ষেত্রে (ধরা যাক, কোন

রাসায়নিক বিক্রিয়া) তাপমাত্রার সহিত ΔG-এর পরিবর্তনের হার ঐ বিক্রিয়ার এন্‌ট্রপি পরিবর্তনের ঋণাত্মক হইবে।

(*ii*) চাপ পরিবর্তন—10.10 নং সমীকরণে $dT=0$ বসাইলে আমরা পাই,

$$(a)\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V\ ;\ (b)\ \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \qquad (10{\cdot}37)$$

ইহা হইতে চাপের সহিত মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন প্রতীয়মান হয়।

ক্লাপেরন সমীকরণ ; তাপমাত্রার সহিত সাম্য-চাপের পরিবর্তন : পরস্পর-সাম্যাবস্থায় স্থিত যে কোন দুইটি দশার ক্ষেত্রে তাপমাত্রার সহিত সাম্য-চাপের পরিবর্তন ক্লাপেরন সমীকরণ দ্বারা পাওয়া যায়। (যথা: তরল$\rightleftharpoons$বাষ্প, কঠিন$\rightleftharpoons$তরল, কঠিন$\rightleftharpoons$বাষ্প, বহুরূপ (I)$\rightleftharpoons$বহুরূপ (II), ইত্যাদি)। ছাত্ররা যাহাতে তাপগতি বিজ্ঞানের বিভিন্ন প্রমাণপদ্ধতি সম্বন্ধে জ্ঞানলাভ করিতে পারে, সেইজন্য আমরা ক্লাপেরন সমীকরণ কয়েকটি বিভিন্ন পদ্ধতিতে প্রতিপাদন করিব। যদিও আমরা তরল$\rightleftharpoons$বাষ্প সিস্টেম আলোচনা করিব কিন্তু এই একই প্রমাণ প্রয়োজনীয় পরিবর্তন করিয়া অন্যান্য যে-কোন দ্বি-দশাঘটিত সাম্যাবস্থাতে প্রয়োগ করা যায়।

(1) **গিব্‌স্‌ মুক্ত-শক্তি(G)-এর সাহায্যে প্রতিপাদন :** স্থির তাপমাত্রায় ও স্থির চাপে যে কোন সাম্যাবস্থার মৌলিক সমীকরণ হইল (সমীকরণ নং 10.21)—

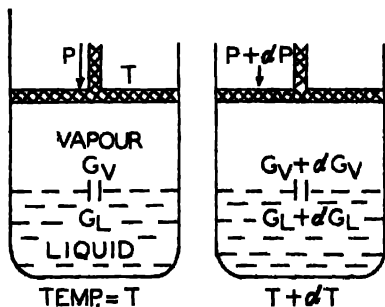
$$\Delta G = 0 \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots$$

কিন্তু, $\Delta G = G_2 - G_1\ ;\ \therefore\ G_2 = G_1 \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (10{\cdot}38)$

ইহার অর্থ হইল এই যে, যখনই দুইটি দশা (যথা তরল$\rightleftharpoons$বাষ্প) নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রার সাম্যাবস্থায় থাকে, তখন তাহাদের প্রতি গ্রাম বা প্রতি মোলে মুক্ত-শক্তির মান পরস্পর সমান। সুতরাং, যদি কোন বাষ্প$\rightleftharpoons$তরল T তাপমাত্রা ও P চাপে সাম্যাবস্থায় থাকে, তাহা হইলে উপরের সমীকরণ অনুসারে,

$$G_v = G_l \qquad \ldots \quad \ldots \qquad (10.39)$$

Fig. 48—তরল-বাষ্প সাম্যাবস্থা

যেস্থলে, G_v হইল বাষ্পের T তাপমাত্রায় প্রতি গ্রামে মুক্ত-শক্তি এবং G_l তরলের প্রতি গ্রামে মুক্তশক্তি। ধরা যাক, সিস্টেমটির তাপমাত্রা বাড়াইয়া

$T+dT$ করা হইল এবং তাহার ফলে চাপ বাড়িয়া $P+dP$ হইল (Fig. 48)। এই নূতন সাম্যাবস্থায় 10.26 সমীকরণ অনুসারে পাওয়া যাইবে,

$$G_v+dG_v=G_l+dG_l$$

$$\therefore\ dG_v=dG_l \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (10.40)$$

আমরা পূর্বে প্রমাণ করিয়াছি, $dG=-SdT+VdP$ ... (10.35)

যদি বাষ্পকে 2 সূচকদ্বারা ও তরলকে 1 সূচক দ্বারা প্রকাশ করা হয় তাহা হইলে উপরোক্ত সমীকরণ প্রতি গ্রামে প্রয়োগ করিলে আমরা পাই—

$$-S_2dT+V_2dP=-S_1dT+V_1dP \qquad (10.41)$$

অথবা, $\dfrac{dP}{dT}=\dfrac{S_2-S_1}{V_2-V_1}=\dfrac{\Delta S}{\Delta V}$ ... ...

যেহেতু, পরাবর্ত্য বাষ্পায়নে $\Delta S=\dfrac{l}{T}$ (l অর্থাৎ প্রতি গ্রামে লীনতাপ), সেহেতু আমরা পাই,

$$\frac{dP}{dT}=\frac{l}{T(V_2-V_1)} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (10.42)$$

যদি ডাহিন দিকে উপরে ও নীচে M(=আণবিক ওজন) দিয়া গুণ করা যায় তবে আমরা পাই—

$$\frac{dP}{dT}=\frac{M\times l}{T(MV_2-MV_1)}\ ;\ \therefore\ \frac{dP}{dT}=\frac{L}{T(V_2-V_1)} \qquad \ldots \qquad (10.43)$$

ইহাই ক্লাপেরন সমীকরণ। লক্ষণীয় যে, l প্রতি গ্রামে লীন তাপ, L মোলার লীন-তাপ, V প্রতি গ্রামের আয়তন ; V মোলার আয়তন।

যেহেতু এই সমীকরণটি যে কোন দ্বি-দশাঘটিত সাম্যাবস্থায় খাটে এবং যেহেতু তাপগতিবিজ্ঞানে শোষিত তাপকে সাধারণত ΔH লেখা হয়, সুতরাং লেখা যায়—

ক্লাপেরন সমীকরণ : $$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T(V_2-V_1)} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (10.44)$$

এই সমীকরণটি যে-কোন দশা পরিবর্তনকালে তাপমাত্রার সহিত সাম্য-চাপের পরিবর্তনের হার প্রকাশ করে এবং এই কারণে ইহা কেবলমাত্র বাষ্পীভবনের ক্ষেত্রেই নহে, পরন্তু যে-কোন অবস্থাঘটিত পরিবর্তন, যথা কঠিন হইতে তরলে রূপান্তর বা একটি বহুরূপের অপর বহুরূপে রূপান্তরের ক্ষেত্রেও প্রয়োগ করা যাইতে পারে ; ΔH হইল এক মোল (কিম্বা এক গ্রাম) পদার্থের রূপান্তরকালীন শোষিত তাপ এবং V_2 ও V_1 হইল যথাক্রমে দ্বিতীয় ও প্রথম দশার মোলার (কিম্বা আপেক্ষিক) আয়তন।

(2) **হেল্‌ম্‌-হোল্‌ৎজ মুক্ত-শক্তি(A)-এর সাহায্যে প্রতিপাদন :** A-এর সংজ্ঞাবোধক সমীকরণকে ($A = H - TS$) অন্তরকলন করিয়া সহজেই পাওয়া যায় (পৃঃ ২০১ দ্রষ্টব্য)

$$\left(\frac{\partial \triangle A}{\partial T}\right)_V = -\triangle S \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \text{(সমীকরণ নং 10.33)}$$

এক মোল তরলকে পরাবর্ত্যভাবে বাষ্পে পরিবর্তন করিলে, কৃত কার্যের সর্ব্বাধিক মান,

$w_{max} = P(V_2 - V_1)$ (সমীকরণ নং 10.2) ; V_2 = এক মোল বাষ্পের আয়তন এবং V_1 = এক মোল তরলের আয়তন। কিন্তু আমরা জানি, $w_{max} = -\triangle A$ (Eqn. 10.17)

সুতরাং, $-\triangle A = P(V_2 - V_1)$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial \triangle A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (V_2 - V_1)$$

(*i*) $(\partial \triangle A/\partial T)_V$-এর এই মান 10.33 নং সমীকরণে বসাইলে, এবং (*ii*) মনে রাখিলে যে তরল ⟺ বাষ্প-এর ক্ষেত্রে P কোনমতেই V-এর নির্ভরক নহে, এবং (*iii*) $\triangle S = L/T$ (L = মোলার লীন তাপ), আমরা পাই—

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\triangle S}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

ইহাই ক্লাপেরন সমীকরণ।

(*iii*) **গিব্‌স্‌—হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎজ সমীকরণ-এর সাহায্যে প্রতিপাদন—** G — H সমীকরণের A-form হইল (সমীকরণ নং 10.28) :

$$\triangle A - \triangle E = T\left(\frac{\partial \triangle A}{\partial T}\right)_V$$

এই সমীকরণ আমরা তরল ⟺ বাষ্প সাম্যাবস্থার উপর প্রয়োগ করিব। আমরা জানি : $-\triangle A$ = সর্ব্বাধিক কার্য, $w_{max} = P(V_2 - V_1)$ [এক মোল তরলের বাষ্পীভবনের ক্ষেত্রে] এবং প্রথম সূত্র অনুসারে : $\triangle E = q - w = L - w$ (L = মোলার লীন তাপ) এবং যেহেতু তরল ⟺ বাষ্পের ক্ষেত্রে P কোন ক্রমেই V-এর অপেক্ষক নয় অর্থাৎ $\partial[P(V_2 - V_1)] = dP(V_2 - V_1)$;

$$\therefore \quad -w - (L - w) = T\frac{dP}{dT}(V_2 - V_1)$$

$$\therefore \quad \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad \text{(ক্লাপেরন সমীকরণ)}$$

(*iv*) **কার্নো চক্রের সাহায্যে প্রতিপাদন**—আমরা তরল ⇌ গ্যাস সিস্টেম লইয়া একটী কার্নো চক্র (দুইটী সমতাপীয় ও দুইটী রুদ্ধতাপীয়) কল্পনা করিতে পারি, যাহার উপরের তাপমাত্রা T ও নীচের তাপমাত্রা $T - dT$। যদি এক মোল তরলকে T তাপমাত্রায় বাষ্পীভূত করা হয়, তবে সেই কার্নো চক্র Fig. 49-এর মতন দেখাইবে। V_2 = বাষ্পের মোলার আয়তন ও V_1 = তরলের মোলার আয়তন। P-সমচাপীয়তে এক মোল তরল T-তাপমাত্রায় তাহার সম্পৃক্ত চাপ P-তে বাষ্পীভূত করা হইল। এই পদ্ধতিতে বাষ্পের মোলার লীন তাপL, শোষিত হইবে। তারপর রুদ্ধতাপে আয়তন বৃদ্ধি করিয়া ইহার তাপমাত্রা $T - dT$-তে কমাইয়া আনা হইল।

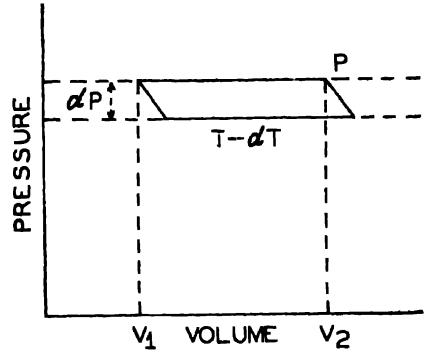



Fig. 49—তরল বাষ্প সাম্যচাপ পরিবর্তন (কার্নো-চক্র সাহায্যে প্রতিপাদন)

এই তাপমাত্রায় ইহাকে ইহার সম্পৃক্ত চাপে $(P - dP)$ তরলে রূপান্তরিত করা হইল।

তারপর রুদ্ধতাপে সংনমন (Compression) করিয়া সিস্টেমটিকে পূর্বতন অবস্থায় আনা হইল। ইহাতে চক্র সম্পূর্ণ হইল এবং এই ক্ষেত্রে আমরা পাই—

পরিলব্ধ কাজ, w=ABCD সামান্তরিকের ক্ষেত্রফল

$$= dP\,(V_2 - V_1)$$

উচ্চ তাপ মাত্রায় শোষিত তাপ=L

কার্যকারিতা $\dfrac{w}{L} = \dfrac{dP(V_2 - V_1)}{L}$

দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে (eqn. 10.3) কার্য্যকারিতা$=\dfrac{dT}{T}$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP(V_2 - V_1)}{L}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$; ইহাই ক্লাপেরন সমীকরণ।

দ্রষ্টব্য: ইহা বিশেষভাবে লক্ষ্য করিবার বিষয় যে, উপরের চারটি প্রতিপাদন পদ্ধতি মূলতঃ একই, কারণ সকলেই দ্বিতীয় সূত্রের উপর সমান নির্ভরশীল।

রাসায়নিকদের পক্ষে প্রথম প্রমাণটী বিশেষভাবে আকর্ষণীয়, কারণ ইহাতে G ব্যবহৃত হইয়াছে এবং G-নির্ভরক তাপগতি রসায়নে অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ। চতুর্থ প্রমাণটী খুবই বৈশিষ্ট্যপূর্ণ, কারণ ইহা তাপগতিবিজ্ঞানের মূল ভিত্তির উপর সরাসরি প্রতিষ্ঠিত। কিন্তু সবকটি প্রমাণের যথার্থতা সমান।

চাপের সহিত হিমাংক, স্ফুটনাংক ও রূপান্তরী তাপমাত্রার পরিবর্তন

(Change of F. P., B. P. and Transition Temperature with Pressure) : তাপমাত্রার সহিত সাম্য-চাপের পরিবর্তনসূচক 10.43 নং সমীকরণটি চাপের সহিত যে-কোন রূপান্তরী তাপমাত্রার (গলনাংক, স্ফুটনাংক ইত্যাদি) পরিবর্তনের ক্ষেত্রেও প্রয়োগ করা যাইতে পারে, কারণ শেষোক্ত পরিবর্তনটির মান প্রকৃতপক্ষে 10.43 নং সমীকরণটির বাম পার্শ্বের অন্যোন্যক (reciprocal) মাত্র। উদাহরণস্বরূপ চাপ প্রয়োগে বরফের গলনাংক পরিবর্তন নিয়ে গণনা করা হইল।

বরফের ঘনত্ব, 0°C=0.9168 গ্রাম/সি. সি. $\therefore\ V_1=(18/0\,9168)\times10^{-3}m^3$/মোল

জলের ঘনত্ব, 0°C=0 9998 গ্রাম/সি. সি. $\therefore\ V_2=(18/0.9998)\times10^{-3}m^3$/মোল

গলনের লীন তাপ=80 ক্যালরি/গ্রাম $\therefore$ L=18×80×4.18 জুল/মোল

$$\frac{dT}{dP}=\frac{T(V_2-V_1)}{L}$$ (ক্লেপেরণ সমীকরণ)

V_2, V_1 এবং L—এর S. I. এককে উপরের মানগুলি বসাইলে আমরা পাই

$$\frac{dT}{dP}=\frac{273\times18[(1/0{\cdot}998)-(1/0{\cdot}9168)]\times10^{-3}}{18\times80\times4.18}$$ ডিগ্রী/N/m²

$$=\quad ,,\times\frac{1}{101{,}325}$$ ডিগ্রী/বায়ুচাপ [যেহেতু 1 বায়ুচাপ=101,325N/m²]

সুতরাং, $\frac{dT}{dP}=-0\,00745$ ডিগ্রী বায়ুচাপ$^{-1}$

সুতরাং বরফের স্বাভাবিক গলনাংক (0°C) প্রতি একক বায়ুচাপ বৃদ্ধির জন্য 0.00745°C পরিমাণ হ্রাস পায়। লক্ষণীয় যে S. I. unit ব্যবহারে গণনা কত সহজ হয়।

শিক্ষার্থীগণের পক্ষে বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, বরফ→জল রূপান্তরের ক্ষেত্রে (V_2-V_1)-এর মান ঋণাত্মক এবং এই কারণেই চাপ বৃদ্ধি করিলে বরফের গলনাংক হ্রাস পায় ; রম্বিক সালফারের মনোক্লিনিক সালফারে রূপান্তরের ক্ষেত্রে ইহার বিপরীত ফলাফল ঘটে। জল→বাষ্প পরিবর্তনের ক্ষেত্রে (V_2-V_1)-এর মান ধনাত্মক এবং এই কারণেই চাপ বৃদ্ধি করিলে জলের স্ফুটনাংক বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। উপরন্তু, জলের বাষ্পীভবন কালে আয়তন পরিবর্তনের মান বরফের বিগলনকালের অনুরূপ মান অপেক্ষা বহুগুণ বেশী এবং এই কারণেই লক্ষ্য করা যায়

বাহ্যিক চাপ বৃদ্ধি করিয়া দুই বায়ুচাপ করা হইলে বরফের গলনাংক এক ডিগ্রীর এক শতাংশেরও কম পরিমাণ হ্রাস পায়, অথচ চাপের অনুরূপ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে জলের স্ফুটনাংক প্রায় 20°C বৃদ্ধি পাইয়া থাকে।

ক্লসিয়াস-ক্লাপেরন সমীকরণ (Clausius-Clapeyron Equation): তরলের বাষ্পীভবনের ক্ষেত্রে ক্লাপেরন সমীকরণটিকে অপেক্ষাকৃত সরল আকারে প্রকাশ করা যাইতে পারে। যেহেতু বাষ্পের তুলনায় তরলের নিজস্ব আয়তন নিতান্তই স্বল্প অতএব V_2-র তুলনায় V_1-কে অগ্রাহ্য করিয়া 10.21 নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত আকারে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{dP}{dT} \quad \frac{L}{TV_2}$$

এখন, V_2 মোলার গ্যাসীয় আয়তন বলিয়া আদর্শ গ্যাস সমীকরণটি (PV=RT) হইতে আমরা পাই, V_2=RT/P ; V_2-র এই মান উল্লিখিত সমীকরণে বসাইয়া লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

$$\text{অর্থাৎ,} \quad \frac{d\ln P}{dT} = \frac{L}{RT^2} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (10.45)$$

এই সমীকরণটি **ক্লসিয়াস-ক্লাপেরন সমীকরণ** নামে পরিচিত।

(**Note:** Clausius-এর প্রকৃত উচ্চারণ ক্লাউসিয়ুস, কিন্তু ইংরাজী ভাষাভাষীরা সাধারণতঃ ক্লসিয়াস্ বলে।)

এই সমীকরণটি নিতান্তই মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে, কারণ ইহা প্রতিপাদনকালে এমন দুইটি বিষয়ের সহায়তা লওয়া হইয়াছে যাহা পুরাপুরি সঠিক নহে ; প্রথমতঃ, V_1-কে অগ্রাহ্য করা হইয়াছে, এবং দ্বিতীয়তঃ, আদর্শ গ্যাস সমীকরণটি ব্যবহার করা হইয়াছে। সাধারণতঃ প্রথম বিষয়টি অপেক্ষা দ্বিতীয় বিষয়টি ফলাফলকে অধিকতর প্রভাবান্বিত করে।

বাষ্পীভবনের লীন তাপ, L, তাপমাত্রা-নিরপেক্ষ ধরিয়া লইলে উল্লিখিত 10.45 নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতরূপে সমাকলিত করা যাইতে পারে :

$$d\ln P = L\,dT/RT^2$$

$$\text{অর্থাৎ,} \quad \int d\ln P = \frac{L}{R} \quad \frac{dT}{T^2}$$

অর্থাৎ, $ln\,P = -\frac{L}{RT} +$ ধ্রুবক ... ... (10.46)

অর্থাৎ, যে-কোন তরলের বাষ্প-চাপের লগারিদম্ মানের সহিত চরম তাপমাত্রার

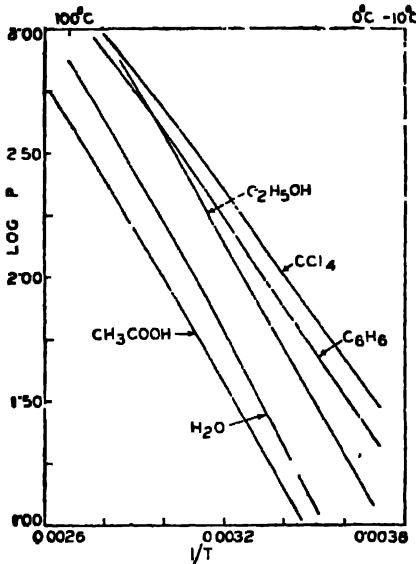



Fig. 50—তাপমাত্রার সহিত তরলের বাষ্প-চাপের পরিবর্তন (লগারিদ্মিক-স্কেল)

অন্যোন্যকের সম্পর্কের রেখাচিত্র আঁকিলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে, যাহার ঢালের (slope) মান হইবে :— $-L/2.303R$।

50 নং চিত্রে কয়েকটি সাধারণ তরল পদার্থের ক্ষেত্রে log P-এর মান $\frac{1}{T}$-এর আপেক্ষিকে বিন্দুপাত করা হইয়াছে। লক্ষ্য করা যাইতেছে, পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে প্রাপ্ত বিন্দুসমূহের সংযোগরেখাটি মোটামুটিভাবে সরলরৈখিক প্রকৃতিবিশিষ্ট।

T_1 ও T_2 সীমার মধ্যে সমাকলিত করিলে নিম্নলিখিত সমীকরণটি পাওয়া যায় :

$$log\,P_2 - log\,P_1 = \frac{\Delta H}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad ... \quad ...(10.47)$$

যে-কোন দুইটি তাপমাত্রায় কোন তরলের বাষ্প-চাপের মান জানিলে উল্লিখিত সমীকরণটির সাহায্যে তরলটির বাষ্পীভবনের লীন তাপ গণনা করা যাইতে পারে, অথবা বিপরীতভাবে, কোন একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় তরলটির বাষ্প-চাপ এবং বাষ্পীভবনের লীন তাপ জানা থাকিলে অপর যে-কোন তাপমাত্রায় উহার বাষ্প-চাপের মান গণনার দ্বারা পাওয়া যাইতে পারে।

প্রশ্নমালা

(1) উদাহরণসহ পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য পরিবর্তনের পার্থক্য আলোচনা কর।

(2) নিম্নলিখিত পরিবর্তনগুলির পরাবর্ত্যতা বা অপরাবর্ত্যতা আলোচনা কর:

(ক) H_2 ও O_2-এর মিশ্রণের বিস্ফোরণ।

(খ) 100°C তাপমাত্রায় ও 760 মি. মি. চাপে এক মোল জলের স্টীমে রূপান্তর।

(গ) স্থির আয়তনে কোন তরলকে T_1 হইতে T_2 তাপমাত্রায় উত্তপ্তীকরণ।

(ঘ) লেড সঞ্চয়কোষকে সক্রিয় বা নিষ্ক্রিয়করণ।

(ঙ) $Cu^{++}+Zn=Zn^{++}+Cu$, (i) বীকারে (ii) ড্যানিয়েল কোষে পরিচালিত করা হইলে উল্লিখিত রূপান্তরসমূহের ক্ষেত্রে $\triangle H, \triangle S$ ও $\triangle G$-এর মানের পরিবর্তন (ধনাত্মক বা ঋণাত্মক) সম্পর্কে আলোচনা কর।

(3) একটি সিলিণ্ডারে রক্ষিত এক মোল পরিমাণ কোন একটি আদর্শ গ্যাসকে দুইটি পর্যায়ে 10 বায়ুচাপ হইতে 1 বায়ুচাপ অবস্থায় আনা হইল, যথা—প্রথমে 10 হইতে 5 বায়ুচাপে এবং অতঃপর 5 হইতে 1 বায়ুচাপে ; তাপমাত্রা বরাবর 27°C-এ স্থির অপরিবর্তিত রাখা হইল। উল্লিখিত পর্যায় দুইটিতে কৃত কার্যের পরিমাণ গণনা কর এবং উল্লিখিত রূপান্তর-ক্রিয়াটি সমতাপীয় ও পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা হইলে মোট যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইত তাহার সহিত এই মানের তুলনা কর।

[31.98 ; 56.64 লিটার-বায়ুচাপ]

(4) ইথিলীন গ্যাস ভ্যান-ডার-ওয়ালস সমীকরণ অনুসরণ করে এইরূপ অনুমানের ভিত্তিতে 27°C তাপমাত্রায় এক মোল ইথিলীনের 1 লিটার হইতে 100 লিটার আয়তনে সমতাপীয় ও পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে সর্বাধিক যত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা গণনা কর। তৃতীয় অধ্যায়ে প্রদত্ত *a* ও- *b*-এর মান ব্যবহার কর। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অনুরূপ কার্যের মান কত হইবে?

[110 3 ; 113.3 লিটার-বায়ুচাপ]

(5) $PV^2=RT$ সমীকরণ অনুসরণকারী কোন গ্যাসকে সমতাপীয় ও পরাবর্ত্যভাবে P_1 হইতে P_2 চাপে সম্প্রসারিত করিলে সর্বাধিক কত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা গণনা কর। এবং, এই মান আদর্শ গ্যাস সমীকরণ প্রয়োগে প্রাপ্ত মানের সহিত তুলনা কর ($P_2 \rightarrow \infty$)।

(6) পরাবর্ত্য ইঞ্জিনের কার্যকারিতার মান নির্ণয় কর ; ইহা হইতে কিরূপে এনট্রপির ধারণার উৎপত্তি ঘটে তাহা আলোচনা কর এবং এনট্রপি যে একটি অবস্থা-অপেক্ষক তাহা প্রমাণ কর। এনট্রপি এবং গ্যাসীয় ধ্রুবক R-এর একক কি অভিন্ন ?

(7) নিম্নোক্ত বিবৃতিটির তাৎপর্য বিশদভাবে আলোচনা কর:

"বিশ্বব্রহ্মাণ্ডের এনট্রপি ক্রমশঃ একটি চরম মানের প্রতি অগ্রসর হইতেছে।"

(8) কোন রূপান্তর-ক্রিয়ার পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য তাপের অন্তরফলের সহিত তাপমাত্রার সম্পর্ক নির্ণয় কর।

(9) কঠিন পদার্থের বিগলন ক্রিয়ায় ক্ষেত্রে ক্লাপেরন সমীকরণটি প্রতিপন্ন কর।

চাপ বৃদ্ধি করিলে বরফের গলনাংক হ্রাস পায়, কিন্তু বিশুদ্ধ প্যারাফিন-মোমের গলনাংকের বৃদ্ধি ঘটে কেন তাহা আলোচনা কর।

(10) তাপমাত্রার কোন নির্দিষ্ট পর্যায়ের ক্ষেত্রে কোন তরলের বাষ্প-চাপের পরিবর্তন জানিলে উহার বাষ্পীভবন-তাপ কিরূপে পাওয়া যাইতে পারে ?

(11) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় এক মোল পরিমাণ কোন আদর্শ গ্যাসকে পরাবর্ত্যভাবে 2 বায়ুচাপে (i) সমতাপীয় ও (ii) রুদ্ধতাপীয়ভাবে সঙ্কুচিত করিলে q, w ও ΔE-এর মান গণনা কর ($C_v = \frac{3}{2}R$)।

[$q = w = -378$ ক্যালরি ; $\Delta E = 0$; $q = 0, \Delta E = -w = 262$ ক্যালরি]

(12) যে সকল তরলের স্ফুটনাংক যথেষ্ট কাছাকাছি তাহাদের ক্ষেত্রে চাপ পরিবর্তনহেতু স্ফুটনাংকের পরিবর্তনের মান মোটামুটিভাবে পরস্পর সমান, কিন্তু হিমাংকের পরিবর্তনের ক্ষেত্রে যথেষ্ট পার্থক্য লক্ষ্য করা যায় কেন তাহা আলোচনা কর।

(13) নিম্নলিখিত নির্ভরকগুলির মান কোন কোন অবস্থায় শূন্য হয় তাহা আলোচনা কর : q, w, ΔE, ΔH, S, ΔS এবং ΔG ।

একাদশ অধ্যায়

দ্রবণ : সাধারণ আলোচনা

(Solutions : General)

এই অধ্যায়ে শুধুমাত্র সমসত্ত সিস্টেমই আলোচিত হইবে। অসমসত্ব দ্রবণ—যাহাকে কোলয়েড বা অবদ্রবণ বলা হয়, যথা দুধ, রক্ত, ধোঁয়া, তুষার (mist) ইত্যাদি—এইস্থলে আলোচ্য বিষয়সূচীর অন্তর্ভুক্ত নহে (পঞ্চম বিভাগ দ্রষ্টব্য)। আমরা সাধারণ অর্থে (সমসত্ব হউক বা না হউক) মিশ্রণ শব্দটি ব্যবহার করিব এবং সমসত্ব মিশ্রণকে দ্রবণ বা সংমিশ্রণ নামে অভিহিত করিব। দ্রবণে যে পদার্থটি কম পরিমাণে থাকে তাহাকে দ্রাব্য (Solute) বলে এবং অধিকতর পরিমাণের উপাদানটিকে বলা হয় দ্রাবক (Solvent)। পরস্পর সম্পূর্ণ-মিশ্রণযোগ্য দুইটি তরল বা গ্যাসের ক্ষেত্রে অবশ্য এই সংজ্ঞাটি অসার্থক ও অর্থহীন হইয়া পড়ে, কারণ উহাদের যে কোনটিকে দ্রাবক ও অপরটিকে দ্রাব্য মনে করা যাইতে পারে।

দ্রবণের প্রকারভেদ (Different Types of Solution) : বিভিন্ন ভৌত অবস্থার বিভিন্ন পদার্থের মিলনে দ্রবণ গঠিত হইতে পারে। নিম্নলিখিত শ্রেণীর দ্রবণগুলি সহজে তৈয়ারী করা যায় :

দ্রাবক	দ্রাব্য		
	কঠিন	তরল	গ্যাস
কঠিনে	ধাতু-সংকর, যথা : ব্রাস (পিতল, Zn—Cu)	পারদ/সোনা (Hg/Au)	H_2/প্যালেডিয়াম
তরলে	চিনির সরবৎ; সমুদ্র জল, ইত্যাদি	জল/অ্যালকোহল; তেল-বেঞ্জিন	কার্বনেটেড্ পানীয় : সোডা, লেমনেড্ ইত্যাদি
গ্যাসে	—	—	গ্যাস মিশ্রণ: বায়ু, H_2+O

গ্যাসের মধ্যে তরলের বা গ্যাসের মধ্যে কঠিনের প্রকৃত দ্রবণ হওয়া সম্ভব নহে; অবদ্রবণ (যথা : ধোঁয়া, তুষার ইত্যাদি) পাওয়া যায় মাত্র।

প্রতীক, প্রথা ও সংজ্ঞা : আধুনিক ভৌতরসায়নে অধিকাংশ লেখকই দ্বিগঠক দ্রবণের (binary solution) গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে নিম্নলিখিত প্রতীকগুলি ব্যবহার করেন, আমরাও তাহাই করিব।

দ্রাবক = নিম্নসূচক 1 ; দ্রাব্য = নিম্নসূচক 2 ; যথা :—

w_1 = দ্রাবকের ওজন পরিমাণ ; w_2 = দ্রাব্যের ওজন পরিমাণ :

$w \;\; = w_1 + w_2$ = দ্রবণের মোট ওজন।

$V \;\; =$ দ্রবণের মোট আয়তন (dm^3 অর্থাৎ লিটার এককে)

$M_1 =$ আণবিক ওজন (দ্রাবক) ; $M_2 =$ আণবিক ওজন (দ্রাব্য)

$n_1 \;\; = \frac{w_1}{M_1}$ = দ্রাবকের মোল সংখ্যা ; $n_2 = \frac{w_2}{M_2}$ = দ্রাব্যের মোলসংখ্যা

$N \;\; = n_1 + n_2$ = দ্রবণের মোট মোল সংখ্যা

দ্রবণের গঠন বা গাঢ়ত্ব ভৌত রসায়ন শাস্ত্রে সাধারণত: নিম্নলিখিত তিনটী পদ্ধতির যে-কোন একটির সাহায্যে প্রকাশ করা হয়।

(ক) **মোলারিটি** c_2 or c = দ্রাব্যের মোল সংখ্যা (প্রতি লিটার দ্রবণে)

$$\therefore \text{ মোলারিটি, } (c_2 \text{ or } c) = \frac{w_2}{M_2} \cdot \frac{1}{V} \text{ মোল প্রতি লিটারে} \quad \ldots \quad (11.1)$$

যে সকল ক্ষেত্রে কোন প্রকার বিভ্রান্তির আশঙ্কা নাই, সেখানে আমরা c_2 না লিখিয়া সোজা c প্রতীকই ব্যবহার করিব।

সুতরাং, মোলারিটি × আণবিক ওজন = প্রতি লিটারে দ্রাব্যের ওজন (গ্রাম)

নর্মালিটি × তুল্যাঙ্ক ওজন = " " " " "

(খ) **মোলালিটি**, m_2, m, অথবা C_m = দ্রাব্যের মোল সংখ্যা (1000 গ্রাম দ্রবণে)

$$\therefore \text{ মোলালিটি } (m_2 \text{ or } C_m) = \frac{w_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{w_1} \quad \ldots (11.2)$$

মোলারিটিকে অনেক সময় আয়তন-মোলার কিম্বা মোলার গাঢত্ব বলা হয় এবং মোলালিটিকে অনেক সময় ওজন-মোলার কিম্বা মোলাল গাঢ়ত্ব বলা হয়।

$$\text{(গ) **মোল-ভগ্নাংশ** (Mol-Fraction, } X) = \frac{\text{উপাদানের নিজস্ব মোল-সংখ্যা}}{\text{দ্রবণের মোট মোল সংখ্যা}}$$

$$\therefore \text{ ১নং উপাদানের মোল ভগ্নাংশ, } X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n} = \frac{n_1}{N} \quad \ldots \quad (11\ 3)$$

$$\therefore \text{ ২নং ,, ,, ,, } X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{N} \quad \ldots \quad (11.4)$$

মোল শতাংশ (বা শতকরা মোল পরিমাণ) $= X \times 100$

= দ্রবণের 100 মোলের মধ্যে উপাদানটির মোল সংখ্যা ... (11.5)

দ্রষ্টব্য ১—মোল-ভগ্নাংশে কিম্বা মোলালিটিতে প্রকাশিত গাঢ়ত্ব তাপমাত্রার সহিত পরিবর্তিত হয়না ; কিন্তু মোলারিটি তাপমাত্রার সহিত কিছুটা পরিবর্তিত হয়।

দ্রষ্টব্য ২—ভৌত রসায়নে মোলারিটি একক বহুপ্রচলিত এবং কখন কখন ইহা c_2 or c এর পরিবর্তে ব্রাকেট দ্বারা প্রকাশ করা হয়, যথা [A], [B], ইত্যাদি।

উল্লিখিত বিভিন্ন এককে দ্রবণের গাঢ়ত্ব সম্বন্ধীয় গণনাদি নিম্নলিখিত উদাহরণগুলি হইতে সহজেই বুঝা যাইবে।

উদাহরণ 1. 10 গ্রাম সোডিয়াম ক্লোরাইড জলে দ্রবীভূত করিয়া এবং প্রয়োজনীয় পরিমাণ জল যুক্ত করিয়া দ্রবণের আয়তন 100 সি. সি. করা হইল। মোলারিটি, মোলালিটি ও মোল-ভগ্নাংশ এককে দ্রবণটির গাঢ়ত্ব প্রকাশ কর (দ্রবণটির ঘনত্ব হইল 1.05)।

(i) 100 সি. সি. দ্রবণে লবণের পরিমাণ =10 গ্রাম=10÷58 5=0.1709 মোল।

∴ প্রতি লিটারে, অর্থাৎ 1000 সি. সি. দ্রবণে আছে 1.709 মোল লবণ।

∴ দ্রবণটির মোলার গাঢ়ত্ব=প্রতি লিটারে মোল-সংখ্যা =1.709 মোল/লিটার

=1.709 সংকেত-ওজন/লিটার।

যেহেতু NaCl-এর তুল্যাংক উহার আণবিক ওজনের (=58.5) সমান, কাজেই নর্মালিটি এককে দ্রবণটির গাঢ়ত্বের মান=1.709 গ্রাম-তুল্যাংক/লিটার।

(ii) 100 সি. সি. দ্রবণের ওজন 100×1 05=105 গ্রাম ; ইহার মধ্যে 10 গ্রাম (=0.1709 মোল) হইল দ্রাব্যের ওজন এবং 95 গ্রাম হইল দ্রাবকের ওজন।

∴ দ্রবণের মোলাল গাঢ়ত্ব=প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকে দ্রাব্যের মোল সংখ্যা

$$= \frac{0.1709}{95} \times 1000 = 1.799$$ মোল প্রতি 1000 গ্রাম জলে

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, প্রকৃতপক্ষে যদিও NaCl অণুর কোনরূপ অস্তিত্ব নাই, তথাপি মোলার এককেই দ্রবণের গাঢ়ত্ব প্রকাশ করা হইয়াছে। কিন্তু কোন কোন অতি সতর্ক রসায়নবিদ এই সকল ক্ষেত্রে মোল কথাটি ব্যবহার না করিয়া তৎপরিবর্তে সংকেত ওজন কথাটি ব্যবহার করিবার পক্ষপাতী।

(iii) 100 গ্রাম জল=100÷18=5.55 মোল

10 গ্রাম NaCl= 10÷58 5=0.1709 মোল

∴ দ্রবণটির মোট মোল-সংখ্যা=5.55+0.1709=5.7209

∴ NaCl-এর মোল-ভগ্নাংশ$=\frac{n_1}{n_1+n_2}=\frac{0.1709}{5.7209}=0.02987$

∴ জলের মোল-ভগ্নাংশ $=\frac{n_2}{n_1+n_2}=\frac{5.559}{5.7209}=0.97013$

সুতরাং, সোডিয়াম ক্লোরাইডের শতকরা মোল পরিমাণ হইল 2.987 এবং জলের শতকরা মোল পরিমাণ হইল 97.013।

A. গ্যাসের মধ্যে গ্যাসের দ্রবণ

গ্যাসীয় মিশ্রণ গঠনের কার্যকরী বল হিসাবে এনট্রপির ভূমিকা (The Entropy Factor as the Driving Force in Formation of Gas Mixtures) : দুইটি গ্যাসকে পরস্পরের সংস্পর্শে আনিলে সমসত্ত্ব মিশ্রণ গঠিত না হওয়া পর্যন্ত উহারা পরস্পরের সঙ্গে মিশ্রিত হইতে থাকে। স্পষ্টতঃই ইহা একটি

স্বতঃস্ফূর্ত ঘটনা ; সুতরাং, ΔG অবশ্যই ঋণাত্মক (—) হইবে। যেহেতু, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, এবং যেহেতু এই ঘটনায় বিশেষ কোন তাপ-পরিবর্তন হয় না (অর্থাৎ, $\Delta H = 0$) সেহেতু, $T\Delta S$, সুতরাং, ΔS ধনাত্মক (+) হইতেই হইবে। ইহা হইতে বুঝা যায় যে, মিশ্রণ গঠনের কার্যকরী বল তাপ-ঘটিত নহে, ইহা এনট্রপি-বৃদ্ধি জনিত।

আণবিক বিচারে (২১১ পৃষ্ঠায় দ্রষ্টব্য) বলা যায়, দুইটি গ্যাসের মিশ্রণ গঠনের মুখ্য কারণ হইল এই যে, স্বতন্ত্রভাবে গ্যাস দুইটির তুলনায় উহাদের মিশ্রণে অণুসমূহ অধিকতর বিশৃঙ্খল অবস্থায় থাকে। দ্রবণ প্রস্তুতির অনেক ক্ষেত্রেও এনট্রপির এইরূপ কার্যকরী ভূমিকা লক্ষিত হইয়া থাকে।

ডাল্‌টনের আংশিক চাপ সূত্র (Dalton's Law of Partial Pressure) : কোন গ্যাস-মিশ্রণের বিভিন্ন গ্যাসীয় উপাদানগুলির নিজ নিজ চাপের পারস্পরিক সম্পর্ক প্রকাশ করিবার জন্য 1802 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ডাল্‌টন একটি সাধারণ সূত্র উদ্ভাবন করেন যাহা **ডাল্‌টনের আংশিক চাপ সূত্র** নামে পরিচিত : 'কোন গ্যাস-মিশ্রণের গ্যাসীয় উপাদানগুলি মিশ্রণের সমান আয়তন ব্যাপিয়া এককভাবে থাকিলে উহারা যে-যে পরিমাণ চাপ প্রয়োগ করিত, গ্যাস-মিশ্রণের মোট চাপ তাহাদের সমষ্টির সমান'। সূত্রটিকে ভাষান্তরে এইভাবেও প্রকাশ করা যাইতে পারে : **গ্যাস-মিশ্রণের মোট চাপ উহার গ্যাসীয় উপাদানগুলির নিজ-নিজ আংশিক চাপের সমষ্টির সমান।'** গ্যাস-মিশ্রণের কোন একটি নির্দিষ্ট উপাদান মিশ্রণের সমান আয়তন ব্যাপিয়া এককভাবে থাকিলে যে চাপ প্রয়োগ করিত তাহাকে ঐ গ্যাসটির **আংশিক চাপ** (partial pressure, p) বলা হয়।

অর্থাৎ, $P = p_1 + p_2 +$ ... (ডাল্‌টন সূত্র) .. (11.6)

যেখানে $p_1 = X_1P$; $p_2 = X_2P$; ... .. (11.7)

[11.7 নং সমীকরণের প্রতিপাদন 11.8 নং সমীকরণে দ্রষ্টব্য]

গ্যাসের গতীয় তত্ত্বের ভিত্তিতে ডাল্‌টনের এই আংশিক চাপ সূত্রটি সহজেই ব্যাখ্যা করা যায়। যেহেতু যে কোন গ্যাসের মধ্যে যথেষ্ট আন্তঃআণবিক শূন্যস্থান থাকে, সেইহেতু কোন নির্দিষ্ট স্থির আয়তনে দ্বিতীয় কোন গ্যাস প্রবেশ করাইলে কোনরূপ স্থানাভাব হয় না, কেবলমাত্র প্রতি সি. সি. আয়তনে মোট গ্যাসীয় অণুর সংখ্যা, এবং সেই হেতু গ্যাসীয় চাপ, বৃদ্ধি পায় মাত্র। এই তথ্যটি 51 নং চিত্রে নকশার সাহায্যে দেখানো হইয়াছে ; এই চিত্রটি হইতে সহজেই বুঝা যাইবে যে, অণু-সংখ্যার ভিত্তিতে A+B গ্যাস-মিশ্রণটি যেন A ও B গ্যাস দুইটির একত্রিত সংযুক্ত রূপ।

আংশিক চাপ গণনা (Calculation of Partial Pressure) : ডাল্‌টনের সূত্রটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ এই কারণে যে, কোন গ্যাস-মিশ্রণের ভৌত-রাসায়নিক

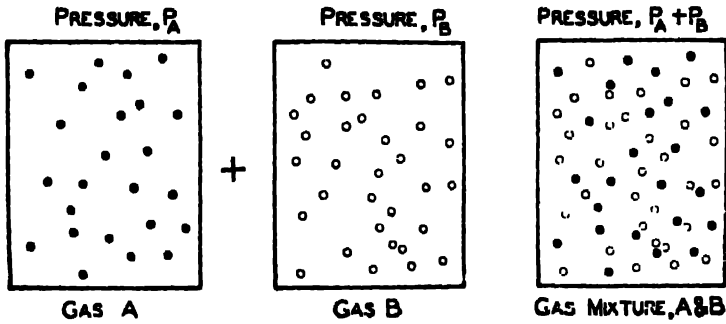



Fig. 51—গ্যাস-মিশ্রণের গতীয় তত্ত্বের চিত্র

সাম্যাবস্থা (physico-chemical equilibria) উহার মোট চাপ দ্বারা নহে, পরন্তু গ্যাসীয় উপাদানগুলির আংশিক চাপ দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয়। দৃষ্টান্তস্বরূপ বলা যায়, শ্বাসক্রিয়াকালে রক্তের হিমোগ্লোবিনের অক্সিহিমোগ্লোবিনে রূপান্তরের মাত্রা বায়ুতে অক্সিজেনের আংশিক চাপের উপর নির্ভরশীল। আদর্শ গ্যাস সমীকরণ ও ডাল্‌টনের সূত্রের সংযুক্ত প্রয়োগে আংশিক চাপ গণনার একটি অতি সহজ পদ্ধতি পাওয়া যায়।

যদি V আয়তন গ্যাস-মিশ্রণে A, B, C ইত্যাদি গ্যাসের যথাক্রমে n_1, n_2, n_3···মোল পরিমাণ থাকে এবং উহাদের আংশিক চাপ যথাক্রমে p_1, p_2, p_3.. ইত্যাদি হয়, তাহা হইলে ডাল্‌টনের সূত্র অনুসারে লেখা যায় :

$$P = p_1 + p_2 + p_3 \cdots \qquad \text{(i)}$$

আবার, $p_1 = n_1 RT/V$; $p_2 = n_2\ RT/V$; ইত্যাদি ... ... (ii)

যেহেতু প্রত্যেকটি গ্যাসীয় উপাদান অন্যান্য গ্যাসের উপস্থিতি-নিরপেক্ষভাবে আদর্শ গ্যাস সমীকরণটি মানিয়া চলে। অতএব

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 \ldots) \ RT/V = NRT/V \qquad \text{(iii)}$$

এই সমীকরণে N হইল গ্যাস-মিশ্রণে বর্তমান মোট মোল-সংখ্যা।

উল্লিখিত (ii) ও (iii) সমীকরণ দুইটির সমন্বয়ে আমরা পাই :

$$p_1 = \frac{n_1}{N}P = X_1 P \ ; \quad p_2 = \frac{n_2}{N} P = X_2 P; \text{ ইত্যাদি} \qquad (11.8)$$

অর্থাৎ, আংশিক চাপ = মোল-ভগ্নাংশ × মোট চাপ (11.9)

অর্থাৎ, গ্যাস-মিশ্রণের যে-কোন গ্যাসীয় উপাদানের আংশিক চাপ হইল ঐ উপাদানটির মোল-ভগ্নাংশ ও মিশ্রণের মোট চাপের গুণফলের সমান।

উদাহরণ 2. 0°C তাপমাত্রায় 4 গ্রাম অক্সিজেন ও 2 গ্রাম হাইড্রোজেনের 1 লিটার আয়তন-বিশিষ্ট মিশ্রণের মোট চাপ গণনা কর।

প্রথমতঃ, 1 লিটার আয়তনে শুধুমাত্র অক্সিজেন গ্যাস আবদ্ধ থাকিলে উহার যে চাপ হইত, অর্থাৎ উহার আংশিক চাপ, গণনা করিতে হইবে। অনুরূপভাবে হাইড্রোজেনের আংশিক চাপও নির্ণয় করিতে হইবে। গ্যাস-মিশ্রণের মোট চাপ এই দুইটি আংশিক চাপের সমষ্টির সমান হইবে। এখন, অক্সিজেনের আংশিক চাপ যদি P_1 হয়, তাহা হইলে $P_1V=(g/M)\,RT$ সমীকরণ অনুসারে আমরা পাই :

$$P_1 \times 1 \text{ লিটার} = (4/32) \times 0.0821 \times 273 \text{ অর্থাৎ, } P_1 = 2.8 \text{ বায়ুচাপ}$$

অনুরূপভাবে, $P_2 \times 1$ লিটার $=(2/2)\times 0.0821\times 273$ অর্থাৎ $P_2=22.4$ বায়ুচাপ

∴ গ্যাস-মিশ্রণটির মোট চাপ, $P=P_1+P_2=25.2$ বায়ুচাপ। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, কোন নির্দিষ্ট ওজনের ভারী গ্যাস অপেক্ষা সম-ওজন হালকা গ্যাসের আংশিক চাপ অধিক হইয়া থাকে।

গ্যাসের গঠন প্রকাশের পদ্ধতি (Methods of Expressing Gas Composition) : গ্যাস সংমিশ্রণের গঠন (Composition) অন্যান্য দ্রবণের ন্যায় মোলারিটি বা মোলালিটি এককে (পৃঃ ২১০) সাধারণতঃ প্রকাশ করা হয় না। ইহা

(1) আংশিক চাপ (সমীঃ 11 10),

কিংবা, (2) শতাংশিক আয়তন (= মোল-শতাংশ) দ্বারা প্রকাশ করা হয় (সমীঃ 11. 11 & 11. 12)।

কোন নির্দিষ্ট গ্যাসীয় উপাদানের উপরে মিশ্রণের মোট চাপ এককভাবে প্রয়োগ করিলে ঐ উপাদানটি মিশ্রণের মোট আয়তনের শতকরা যত ভাগ অধিকার করিত তাহাকে উহার **শতাংশিক আয়তন** অথবা **শতকরা আয়তন** বলা হয়। সহজেই প্রমাণ করা যায়, **কোন গ্যাস-মিশ্রণের সংগঠক যে-কোন গ্যাসের শতাংশিক আয়তন উহার শতকরা মোল পরিমাণের সমান হইবে।** মোট 100 লিটার আয়তনবিশিষ্ট মিশ্রণের ক্ষেত্রে উল্লিখিত তথ্যটির প্রমাণ নিম্নে দেওয়া হইল।

$$P = P_1+P_2+P_3+ \dots\dots = (n_1+n_2+n_3+ \dots\dots)\,RT/100,$$

যেহেতু সংজ্ঞানুসারে, $P_1\times 100=n_1RT$; $P_2\times 100=n_2RT$; ইত্যাদি।

ধরা যাক, প্রথম গ্যাসটির শতাংশিক আয়তন হইল V_1, সুতরাং শতাংশিক আয়তনের সংজ্ঞানুসারে আমরা পাই : $PV_1=n_1RT$

$$\text{অর্থাৎ, } V_1 = \frac{n_1}{P}RT = \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3+\dots} \times 100$$

$$= \text{মোল-ভগ্নাংশ} \times 100$$

$$= \text{প্রথম গ্যাসটির শতকরা মোল-পরিমাণ } (100X_1)$$

সুতরাং, গ্যাসের গঠন গণনা করিবার প্রধান দুইটি সূত্র :

(i) আংশিক চাপ = মোল-ভগ্নাংশ × মোট চাপ . . (11.10)

(ii) শতাংশিক আয়তন = শতাংশিক মোল পরিমাণ . (11.11)

= মোল-ভগ্নাংশ × 100

$$= \frac{\text{আংশিক চাপ}}{\text{মোট চাপ}} \times 100 \quad . \quad (11.12)$$

গ্যাস-মিশ্রণ সম্বন্ধীয় গণনাদিতে উল্লিখিত সমীকরণগুলি সর্বদাই ব্যবহৃত হইয়া থাকে এবং শিক্ষার্থীদের এই সমীকরণগুলি মুখস্থ করিয়া রাখা প্রয়োজন।

উদাহরণ 3. বায়ুতে ওজনভিত্তিকভাবে শতকরা 23 ভাগ অক্সিজেন ও 77 ভাগ নাইট্রোজেন আছে, উপাদান দুইটির শতাংশিক আয়তন গণনা কর।

অক্সিজেনের মোল-সংখ্যা = 23/32 = 0 72 ; নাইট্রোজেনের মোল-সংখ্যা = 77/28 = 2.75 ;

অক্সিজেনের মোল-ভগ্নাংশ = 0 72/(0 72+2.75) = 0 208 ;

নাইট্রোজেনের মোল-ভগ্নাংশ = 2.75/(0 72+2.75) = 0.792 ;

∴ অক্সিজেনের শতাংশিক আয়তন = শতকরা মোল পরিমাণ = মোল-ভগ্নাংশ × 100

= 0 208 × 100 = 20.8

অনুরূপভাবে, নাইট্রোজেনের শতাংশিক আয়তন = 0 792 × 100 = 79.2।

উদাহরণ 4. সাধারণ ক্লোরিন (পারমাণবিক ওজন 35.46) $^{35}Cl_2$ ও $^{37}Cl_2$ আইসোটোপদ্বয়ের মিশ্রণ। আইসোটোপের রাসায়নিক পারমাণবিক ওজন (chemical atomic weight) পূর্ণ সংখ্যা ধরিয়া প্রথম আইসোটোপটির শতাংশিক আয়তন গণনা কর।

ধরা যাক্ $^{35}Cl_2$ আইসোটোপটির ওজনভিত্তিক ভগ্নাংশ হইল x ; তাহা হইলে আমরা পাই :

$x \times 35 + (1 - x) \times 37 = 35.46$; অর্থাৎ, $x = 0.77$

$$\therefore \; ^{35}Cl_2 \text{ এর-মোল-ভগ্নাংশ} = \frac{x/35}{x/35 + (1-x)/37} = 0.7796$$

∴ $^{35}Cl_2$-এর শতাংশিক আয়তন = শতকরা মোল পরিমাণ = 0 7796 × 100 = 77.96%

পরীক্ষামূলকভাবে আংশিক চাপ নির্ধারণ (Experimental Determination of Partial Pressure) : জ্ঞাত পরিমাণ বিভিন্ন গ্যাস মিশ্রিত করিয়া যদি দেখানো যায় যে, মিশ্রণটির পরীক্ষামূলক প্রকৃত চাপ ও আংশিক চাপ সূত্রের ভিত্তিতে গণনা-প্রাপ্ত চাপের মান সমান, তাহা হইলে ডল্টনের সূত্রটির নির্ভুলতা সহজেই প্রতিপন্ন হয়। কিন্তু যে গ্যাস-মিশ্রণের শতকরা গঠন অজ্ঞাত, তাহার ক্ষেত্রে সংগঠক গ্যাসগুলির আংশিক চাপ বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা নিরূপণ করা বিশেষ সহজ ব্যাপার নহে। বিজ্ঞানী ভ্যাণ্ট হফ্ (Van't Hoff) এই মত প্রকাশ করেন যে, উহাও সম্ভব যদি অবশ্য এমন কোন পর্দার (membrane) সন্ধান পাওয়া যায় যাহা মিশ্রণের কোন একটি মাত্র সংগঠক গ্যাসের পক্ষে সম্পূর্ণ-প্রবেশ্য (permeable)।

বাস্তবক্ষেত্রে কেবলমাত্র হাইড্রোজেন ব্যতীত অপর কোন গ্যাসের পক্ষে এইরূপ সম্পূর্ণ-প্রবেশ্য পর্দার সন্ধান অদ্যাপি পাওয়া যায় নাই ; উত্তপ্ত প্যালেডিয়াম ধাতু হাইড্রোজেনের পক্ষে সম্পূর্ণ-প্রবেশ্য। বিজ্ঞানী র‍্যামজের (Ramsay) উদ্ভাবিত নিম্নোক্ত চমকপ্রদ পরীক্ষাটিতে গ্যাসীয় আংশিক চাপ নিরূপণ করিবার এইরূপ একটি পদ্ধতি প্রদর্শিত হইয়াছে। প্যালেডিয়াম ধাতুনির্মিত একটি ধাতব আধারে (P, 52 নং চিত্র) হাইড্রোজেন ও নাইট্রোজেনের মিশ্রণ আবদ্ধ আছে। আধারটি একটি ম্যানোমিটার যন্ত্রের সহিত সংযুক্ত থাকে এবং উহাকে উত্তপ্ত করিবার জন্য বিশেষ ব্যবস্থা আছে। এই আধারটি বাহিরে একটি প্রকোষ্ঠ দ্বারা পরিবেষ্টিত থাকে

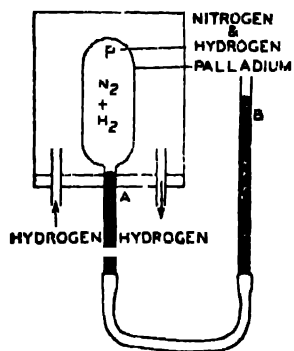



Fig. 52—গ্যাসসমূহের আংশিক চাপ

যাহার মধ্য দিয়া স্বাভাবিক বায়ুচাপে হাইড্রোজেন গ্যাস প্রবাহিত করা হয়। প্যালেডিয়ামের আধারটিকে উত্তপ্ত করিলে উহার গাত্র হাইড্রোজেনের পক্ষে প্রবেশ্য, কিন্তু নাইট্রোজেনের পক্ষে অপ্রবেশ্য হইয়া পড়ে ; কাজেই উহার ভিতরে ও বাহিরে হাইড্রোজেনের চাপ ধীরে ধীরে সমান হইয়া যায়। অতএব, এই অবস্থায় ম্যানোমিটার যন্ত্রে যে চাপ পরিমিত হয় তাহা এক বায়ুচাপ ও পাত্রস্থ নাইট্রোজেনের আংশিক চাপের সমষ্টির সমান হইবে। সুতরাং, এইভাবে নাইট্রোজেনের আংশিক চাপ ও গ্যাস-মিশ্রণের প্রাথমিক মোট চাপ জানিয়া উহার অন্তরফল বাহির করিলেই হাইড্রোজেনের আংশিক চাপ জানা যাইতে পারে। এই পরীক্ষায় আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার (semipermeable membrane) উপযোগিতা সুস্পষ্টভাবে প্রমাণিত হয় ; অভিস্রবণ চাপ (osmotic pressure) সম্বন্ধীয় পরীক্ষাদিতে পুনরায় ইহার উল্লেখ করা হইবে।

B. তরল পদার্থে গ্যাসের দ্রাব্যতা
(Solubility of Gases in Liquids)

গ্যাসের দ্রাব্যতা (Solubility of Gases) : তরল পদার্থে সকল গ্যাসই অল্পাধিক মাত্রায় দ্রবীভূত হয়। সমুদ্র, নদনদী, প্রভৃতির জলে দ্রবীভূত বায়ুমণ্ডলীয় অক্সিজেন গ্রহণ করিয়া মাছ ও অন্যান্য জলচর প্রাণীরা শ্বাসক্রিয়া নিষ্পন্ন করে।

সুনির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় কোন নির্দিষ্ট তরলে বিভিন্ন গ্যাসের যে বিভিন্ন পরিমাণ দ্রবীভূত হয় তাহা পারস্পরিক তুলনার সুবিধার্থে নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় এক

সি. সি. আয়তন কোন নির্দিষ্ট তরলে প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রার যত আয়তন (সি. সি.) গ্যাস দ্রবীভূত হয় তাহাকে গ্যাসটির শোষণ-গুণাংক বলা হয়। এবং ইহা

বিভিন্ন গ্যাসের দ্রাব্যতা (শোষণ-গুণাংক)

প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় গ্যাসের আয়তন (সি. সি.)/দ্রাবকের আয়তন (সি. সি.)

গ্যাস	জল		অ্যালকোহল	
	0°C	25°C	0°C	25°C
হাইড্রোজেন	0 0215	0 0178	0.0693	0.0661
নাইট্রোজেন	0 0232	0.0147	. ..	0.1312
অক্সিজেন	0 0489	0.0285	0 2237	0·2171
CO_2	1.713	0 759	4.44	... ..
অ্যামোনিয়া	1300 0	.	. ..	.. ...
HCl	506.0	..	... ..	. ...

দ্রাব্যতার পরিমাপক হিসাবে ব্যবহৃত হয়। দ্রাব্যতার বিচারে বিভিন্ন গ্যাসের মধ্যে যথেষ্ট পারস্পরিক বিভিন্নতা লক্ষিত হয়, কারণ দ্রাব্যতা গ্যাস ও দ্রাবকের প্রকৃতি এবং পরীক্ষাকালীন চাপ ও তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল। উপরের তালিকায় জল ও অ্যালকোহলে কয়েকটি সাধারণ গ্যাসের শোষণ-গুণাংকের মান লিপিবদ্ধ করা হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, স্থায়ী গ্যাসসমূহের জলে দ্রাব্যতা অতি স্বল্প—প্রতি 100 সি. সি জলে সামান্য কয়েক সি. সি. মাত্র দ্রবীভূত হয়; কিন্তু জলের তুলনায় অ্যালকোহল, বেঞ্জিন ও অ্যাসিটোনে উহারা মোটামুটি 5 থেকে 10 গুণ অধিকতর দ্রাব্য।

গ্যাস ও দ্রাবকের প্রকৃতির উপরে দ্রাব্যতার নির্ভরতা (Dependence of Solubility on the Nature of Gas and Solvent) : কোন নির্দিষ্ট তরলে বিভিন্ন গ্যাসের দ্রাব্যতার বিভিন্নতা কোন সাধারণ সূত্রানুযায়ী প্রকাশ করা যায় না। অবশ্য সাধারণতঃ দেখা যায়, যে-সকল গ্যাস জলের সহিত বিক্রিয়ায় নূতন কোন যৌগ গঠন করে, যেমন NH_3, অথবা জলীয় দ্রবণে যে-সকল গ্যাস আয়নায়িত হয় যেমন HCl, তাহারা জলে সর্বাধিক দ্রাব্য হইয়া থাকে, পক্ষান্তরে, CO_2, SO_2 প্রভৃতির ন্যায় যে-সকল গ্যাস সহজেই তরলীভূত হয় তাহারা সাধারণ সকল দ্রাবকেই মোটামুটিভাবে দ্রাব্য হইয়া থাকে, এবং O_2, N_2, প্রভৃতি স্থায়ী গ্যাসগুলি সর্বাপেক্ষা কম দ্রাব্য। সাধারণ তাপমাত্রায় প্রতি 100 সি. সি. জলে অক্সিজেন, নাইট্রোজেন প্রভৃতি গ্যাসগুলি মোটামুটি 1—2 সি.সি. পরিমাণ দ্রবীভূত হয়। অবশ্য জলে N_2 অপেক্ষা O_2 অধিকতর দ্রাব্য ; এই কারণে বায়ুতে সাধারণতঃ প্রায় 21% অক্সিজেন থাকিলেও জলে দ্রবীভূত বায়ুতে অক্সিজেনের শতকরা পরিমাণ অপেক্ষাকৃত বেশী

হইয়া থাকে, প্রায় 34%। জলে অক্সিজেনের এইরূপ অধিকতর দ্রাব্যতা মাছ ও অন্যান্য জলচর প্রাণীদের শ্বাসক্রিয়ায় যথেষ্ট সহায়ক হইয়াছে।

আর একটি গুরুত্বপূর্ণ তথ্য হইল, বিশুদ্ধ দ্রাবকের তুলনায় দ্রবণে, বিশেষতঃ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণে, গ্যাস অনেক কম দ্রবীভূত হয়। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যায়, সম-আয়তন বিশুদ্ধ জলের তুলনায় KCl-এর অর্ধ-প্রমাণ (0.5N) দ্রবণে এবং Na_2SO_4-এর প্রমাণ (1N) দ্রবণে কার্বন ডাইঅক্সাইড গ্যাস শতকরা যথাক্রমে 8.8 ভাগ ও 3.2 ভাগ কম দ্রবীভূত হয়। লবণের জলীয় দ্রবণে গ্যাসের দ্রাব্যতা হ্রাসের কারণ বোধহয় এই যে, দ্রবণের জলের কিছু অংশ আয়নসমূহের সঙ্গে 'আর্দ্রকরণ জল' (water of hydration) হিসাবে আবদ্ধ থাকে, এবং উহা গ্যাসের দ্রবীকরণ ক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে না। এই ঘটনাকে অনেক সময় লবণ-অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া (salting-out effect) বলা হয়।

দ্রাব্যতার উপরে চাপের প্রভাব ঃ হেন্‌রি সূত্র (Effect of Pressure on Solubility : Henry's Law) : বিভিন্ন দ্রাবকে বিভিন্ন গ্যাসের দ্রাব্যতা সম্বন্ধীয় গবেষণাদির ফলে ডাল্‌টনের সহকর্মী বিজ্ঞানী হেন্‌রি (1775-1836) গ্যাসের চাপ ও দ্রাব্যতার পারস্পরিক সম্বন্ধের একটি সূত্র আবিষ্কার করেন যাহা হেন্‌রি সূত্র নামে পরিচিত : স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তন কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত গ্যাসের পরিমাণ গ্যাসীয় চাপের সহিত সমানুপাতিক।

$$\text{অর্থাৎ, } g \propto P \quad \therefore \quad \frac{g}{P} = k \text{ (ধ্রুবক) [হেন্‌রী সূত্র]} \quad \cdots \quad (11.13)$$

g হইল দ্রবীভূত গ্যাসের ভর বা ওজন-পরিমাণ এবং P হইল গ্যাসটির চাপ। রাউল্ট সূত্রের (Raoult's Law) সহিত সাদৃশ্য দেখাইবার জন্য হেন্‌রি সূত্রটিকে অনেক সময় এইভাবে প্রকাশ করা হয় : $X=kP$ (ত্রয়োদশ পরিচ্ছেদে রাউল্ট সূত্র ঘটিত 13.2 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য), অর্থাৎ রাউল্ট সূত্রটি হেন্‌রি সূত্রেরই একটি ভিন্ন রূপ যেখানে ধ্রুবক $k=1/P_0$ (80 নং চিত্র দ্রষ্টব্য)।

অক্সিজেনের দ্রাব্যতা

চাপ (সেন্টিমিটার), P	প্রতি লিটারে দ্রবীভূত গ্যাসের ভর ; (w) গ্রাম	$w/P \times 10^{-5}$
76.0	0.0408	53.59
61.0	0.0325	52.28
41.0	0.2220	53.14
30.0	0.0160	53.33
17.5	0 0095	54.22

গ্যাসের চাপ ও দ্রাব্যতা যত কম হয়, ততই উহা হেন্‌রি সূত্রটিকে অধিকতর সঠিকভাবে অনুসরণ করে। অন্যান্য আদর্শ গ্যাস সূত্রগুলির ন্যায় এই সূত্রটিও বাস্তব গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য। গ্যাস-মিশ্রণের বিভিন্ন গ্যাসীয় উপাদানগুলির ক্ষেত্রেও হেন্‌রি সূত্রটি সঠিকভাবে প্রযুক্ত হইয়া থাকে এবং এইক্ষেত্রে সূত্রটি সাধারণতঃ এইভাবে প্রকাশ করা হয় : $X_i = kP_i$, X_i ও P_i হইল মিশ্রণের i-তম উপাদানটির যথাক্রমে মোল-ভগ্নাংশ ও আংশিক চাপ।

হেন্‌রি সূত্রের বিকল্প বর্ণনা (Alternative Statements of Henry's Law) : গ্যাসের ভর বা ওজন-পরিমাণের পরিবর্তে উহার আয়তন ব্যবহার করিয়া হেন্‌রি সূত্রটিকে ভিন্নভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে। ইহা সহজেই প্রমাণ করা যায় যে, হেন্‌রী সূত্র যদি সিদ্ধ হয়, তাহা হইলে কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে P চাপে যদি V আয়তন পরিমাণ আদর্শ গ্যাস দ্রবীভূত হয়, তবে চাপ বৃদ্ধি করিয়া 2 P, ও 3P যাহাই করা হউক না কেন দ্রবীভূত গ্যাসের আয়তন (V, পরিবর্তিত চাপে) অপরিবর্তিতই থাকিবে।

প্রমাণ : গ্যাস সমীকরণ অনুসারে আমরা পাই : $PV = (g/M)RT$ অর্থাৎ, $V = \left(\frac{g}{P}\right)\frac{RT}{M}$ এখন, হেন্‌রী সূত্র অনুসারে g/P = ধ্রুবক

সুতরাং, V = ধ্রুবক [হেনরী সূত্র ; দ্বিতীয় প্রকাশভঙ্গী] ... ... (11.14).

অতএব, হেন্‌রি সূত্রটিকে ভাষান্তরে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে : স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তন যে-কোন তরলে দ্রবীভূত কোন গ্যাসের আয়তন উহার চাপের উপর নির্ভরশীল নহে।

যেহেতু গাঢ়তা চাপের সহিত সমানুপাতিক, সেহেতু হেন্‌রী সূত্রটিকে নিম্নলিখিত ভাবেও প্রকাশ করা যাইতে পারে : দ্রবীভূত ও গ্যাসীয় দশায় কোন নির্দিষ্ট গ্যাসের গাঢ়তার অনুপাত হইল একটি ধ্রুবক রাশি। বীজগাণিতিক ভাষায় বলা যাইতে পারে :

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{ধ্রুবক}$$. [হেন্‌রী সূত্র, তৃতীয় প্রকাশভঙ্গী]... ... (11.15)

এই সমীকরণে C_1 ও C_2 হইল যথাক্রমে গ্যাসীয় ও তরলে দ্রবীভূত দশায় কোন নির্দিষ্ট গ্যাসের গাঢ়তা। উল্লিখিত তথ্যটি হেন্‌রি সূত্র হইতে সহজেই প্রতিপন্ন হয়, কারণ গাঢ়তা চাপের সহিত সমানুপাতিক। হেন্‌রি সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করিলে উহা সকল দ্বি-দশা সিস্টেমে প্রযোজ্য হইয়া থাকে এবং নার্নস্ট বণ্টন সূত্রের সহিত (পৃঃ ২৪৫) কার্যতঃ এক হইয়া যায়।

হেন্‌রি সূত্রের পরিপ্রেক্ষিতে বিভিন্ন সাধারণ ঘটনাবলী (Common Phenomena in the light of Henry's Law) : সাধারণ বাতান্বিত পানীয়

জলের (সোডা, লেমনেড্ ইত্যাদি) বোতলে চাপপিষ্ট কার্বন ডাইঅক্সাইড থাকে। বোতলের ছিপি খুলিয়া চাপ হ্রাস করিলে ভিতরের জল আর সম্যক কার্বন-ডাই অক্সাইড দ্রবীভূত অবস্থায় ধরিয়া রাখিতে পারে না, কারণ চাপ হ্রাস পাইয়াছে; কাজেই অধিকাংশ গ্যাস দ্রবণ হইতে অতি দ্রুত বুদবুদের আকারে নিষ্ক্রান্ত হয় এবং পানীয় জলটি একটি বিশেষ উপভোগ্য চেহারা ও আস্বাদ প্রাপ্ত হয়।

ডুবুরীগণ এবং জলের নীচে কর্মরত শ্রমিকরা চাপপিষ্ট বায়ুপূর্ণ আধারের মধ্যে থাকে এবং ইহার ফলে বায়ুর গ্যাসীয় উপাদানগুলি তাহাদের দেহের রক্ত ও চর্বি-জাতীয় উপাদানের (lipids or fats) মধ্যে অধিকতর মাত্রায় দ্রবীভূত হয়। দেহাভ্যন্তরে নাইট্রোজেনের বর্ধিত গাঢ়ত্বের দরুণ স্নায়ুতন্ত্রগুলির ক্রিয়া ব্যাহত হয় এবং এক প্রকার অস্বস্তিকর অবসাদের ভাব আসে। অধিকন্তু, ডুবুরীরা জলের উপরে মুক্তবায়ুতে উঠিয়া আসিলে সহসা চাপ হ্রাস পায় এবং হেন্‌রি সূত্রানুযায়ী নাই-ট্রোজেনের দ্রাব্যতা হ্রাস পাইবার ফলে অতিরিক্ত গ্যাস বুদবুদ আকারে দ্রুত নির্গত হইয়া রক্ত সংবহনতন্ত্রের কৈশিক নালিকাগুলির অভ্যন্তরে গুরুতর চাপ সৃষ্টি করে এবং অনেক ক্ষেত্রে মারাত্মক বিপত্তি ঘটায়। কয়েক বৎসর পূর্বে উড়িষ্যায় হীরাকুঁদ বাঁধ নির্মাণকালে এইরূপ একটি বিপর্যয়ের ফলে প্রায় পঞ্চাশ জন কর্মীর শোচনীয় মৃত্যু ঘটে। এই সকল কর্মী নদীগর্ভে ডুবুরী-প্রকোষ্ঠে কর্মরত থাকাকালীন আকস্মিকভাবে প্রকোষ্ঠটির বায়ুরোধক ছিদ্রমুখ খুলিয়া গিয়া উহা হইতে বায়ু বাহির হইয়া যায় এবং অভ্যন্তরস্থ বায়ুচাপ সহসা হ্রাস পাইয়া উল্লিখিত তথ্যানুসারে শ্রমিকদের শোচনীয় পরিণতি ঘটে। এইজন্য জলের নীচে উচ্চ চাপপিষ্ট অবস্থায় কাজ করিতে হইলে আবদ্ধ প্রকোষ্ঠে বায়ুর পরিবর্তে অক্সিজেন ও হিলিয়ামের মিশ্রণ ব্যবহার করা যুক্তিযুক্ত; কারণ হিলিয়াম নাইট্রোজেন অপেক্ষা কম দ্রাব্য ও অধিকতর ব্যাপনক্ষম (diffusible)। এতদ্‌ব্যতীত প্রকোষ্ঠের আভ্যন্তরীণ গ্যাসীয় চাপ ধীরে ধীরে হ্রাস করিবার ব্যবস্থা রাখা প্রয়োজন, যাহাতে দেহের তরলাংশে দ্রবীভূত অতিরিক্ত গ্যাস সহসা দ্রুতগতিতে বুদ্বুদরূপে নিঃসৃত হইয়া বিপদ ঘটাইতে না পারে।

হেন্‌রি সূত্রের সীমাবদ্ধতা (Limitation of Henry's Law): যে সকল গ্যাসের দ্রাব্যতা অতি স্বল্প, তাহাদের ক্ষেত্রে এই সূত্রটি যথেষ্ট সঠিকভাবে খাটে। অ্যামোনিয়া, হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড, প্রভৃতি যে সকল গ্যাস জলে অধিক মাত্রায় দ্রবীভূত হয়, তাহাদের ক্ষেত্রে কোন চাপেই এই সূত্রটি প্রযোজ্য হয় না। এই সকল ক্ষেত্রে অসঙ্গতির মূল কারণ হইল যৌগ গঠন, সংযোজন বা বিয়োজন; এবং সূত্রটির উপযুক্ত সংশোধন আবশ্যক। কিন্তু ইহা সত্ত্বেও এমন অনেক উদাহরণ লক্ষ্য করা যায় যেখানে সূত্রটি ত্রুটিপূর্ণ বলিয়া মনে হয়, কিন্তু উল্লিখিত সাধারণ নীতিসমূহের ভিত্তিতে এইরূপ ত্রুটির কারণ ব্যাখ্যা করা সম্ভব হয় না।

তাপমাত্রার সহিত দ্রাব্যতার পরিবর্তন (Variation of Solubility with Temperature) : তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে গ্যাসের দ্রাব্যতা সাধারণতঃ অতি দ্রুত হ্রাস পায় ; ইহা কঠিন বা তরল দ্রাব্যের আচরণের সম্পূর্ণ বিপরীত। ল্য শ্যাতেলিয়ে'র উপপাদ্য (Le Chatelier's theorem) অনুসারে এইরূপ হওয়াই স্বাভাবিক, কারণ নিস্তড়িৎ গ্যাসের দ্রবীভবনকালে সাধারণতঃ তাপ শোষিত হইয়া থাকে। হেন্‌রি সূত্র পুরাপুরি প্রযোজ্য ও কার্যকরী হইলে বলা যাইতে পারে, মুক্ত বায়ুতে ফুটাইলে তরল হইতে গ্যাস অবশ্যই বিমুক্ত হইবে। অবশ্য, কোন কোন ক্ষেত্রে ইহার ব্যতিক্রমও ঘটে, যেমন—স্থির স্ফুটনাংক-মিশ্রণ (Constant boiling mixture) যাহা বিশুদ্ধ পদার্থের ন্যায় কোন একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রায় অপরিবর্তিতভাবে বাষ্পীভূত হয় (২৩৬ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

C. কঠিন পদার্থে গ্যাসের দ্রবণ (Solution of Gases in Solids)

সাধারণ আলোচনা (General) : কঠিন পদার্থের মধ্যে গ্যাসের দ্রাব্যতা অতি অল্প এবং যে কোন নির্দিষ্ট কঠিন পদার্থে সাধারণতঃ একটি বা দুইটি গ্যাস অতি স্বল্প পরিমাণে উচ্চ তাপমাত্রায় দ্রবীভূত হইতে পারে ; অন্যেরা একেবারেই পারে না।

ক্ষেত্রবিশেষে অবশ্য কোন-কোন কঠিন পদার্থে কোন-কোন গ্যাসের দ্রাব্যতা যথেষ্ট বেশী হইতে দেখা যায়। ইহার প্রকৃষ্ট দৃস্টান্ত হইল **প্যালেডিয়াম ধাতু,** যাহাতে নিজ আয়তনের বহুগুণ বেশী আয়তন **হাইড্রোজেন** দ্রবীভূত হইতে পারে ($0°C$ তাপমাত্রায় প্রায় 1000 গুণ)। এই ঘটনাটি যথেষ্ট বৈশিষ্ট্যপূর্ণ এই কারণে যে, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে দ্রাব্যতা হ্রাস পায়। অনেক বিজ্ঞানী অনুমান করেন যে, গ্যাসটি ধাতুটির সঙ্গে মিলিয়া কোন একটি অস্থায়ী যৌগ গঠনের ফলেই এই প্রকার অতিমাত্র দ্রাব্যতার সৃষ্টি হয়।

কোন-কোন ফুস্‌ফুসে রন্ধ্রবহুল (porous) কঠিন পদার্থের অত্যধিক আয়তন পরিমাণ গ্যাস গ্রহণ করিবার এক আশ্চর্য ধর্ম লক্ষ্য করা যায় এবং এইভাবে গৃহীত গ্যাস সাধারণতঃ কঠিন পদার্থটির কেবলমাত্র বহিস্তলেই সীমাবদ্ধ থাকে, ভিতরে প্রবেশ করে না। সাধারণ দ্রবণ পদ্ধতি হইতে ইহার প্রভেদ বুঝাইবার জন্য ইহাকে **অধিশোষণ** (adsorption) বলা হয় এবং পঞ্চম খণ্ডে এই বিষয়ে বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে।

D. তরলের মধ্যে তরলের দ্রবণ (Solution of Liquids in Liquids)

বিভিন্ন তরলের পারস্পরিক মিশ্রণ-যোগ্যতা (Mutual Miscibility of Liquids) : সাধারণভাবে বলা যায়, অনুরূপ গঠনের তরলসমূহ পরস্পর মিশ্রণ-যোগ্য, যথা জল ও অ্যালকোহল, পেট্রোলিয়াম ও প্যারাফিন, পারদ ও অন্যান্য ধাতু প্রভৃতি। সাধারণতঃ জল, অ্যালকোহল ইত্যাদি সমাবর্তক তরল—যাহারা যুক্ত-অণু (associated) প্রকৃতিবিশিষ্ট, যাহারা আয়নসক্ষম দ্রাবকরূপে কাজ করে এবং যাহাদের তড়িৎরোধী গুণাংকের (dielectric constant) মান যথেষ্ট অধিক—তাহাদের একটি বিশেষ শ্রেণীভুক্ত মনে করা যাইতে পারে এবং এই শ্রেণীর তরল-সমূহ পরস্পরের সহিত সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য হইয়া থাকে। পক্ষান্তরে, সম্পৃক্ত প্যারাফিন গোষ্ঠীর অসমাবর্তক তরলসমূহ —যাহাদের অণুতে কোনরূপ অবশিষ্ট তড়িৎ-ক্ষেত্র থাকে না, যাহারা মুক্ত-অণু (unassociated) প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং যাহারা আয়ন-সক্ষম দ্রাবক নহে—তাহাদের একটি পৃথক শ্রেণীভুক্ত করা যাইতে পারে ; এই শ্রেণীর তরল পরস্পরের সঙ্গে মেশে, কিন্তু উল্লিখিত প্রথম শ্রেণীর তরলের সহিত সাধারণতঃ মিশ্রিত হয় না। উল্লিখিত গোষ্ঠী দুইটি শ্রেণী বিভাগের দুইটি প্রান্তিক সীমা নির্দেশ করে এবং এই দুই শ্রেণীর মধ্যবর্তী ধরণের যাবতীয় বিভিন্ন প্রকার তরলের অস্তিত্ব বর্তমান। [সমাবর্তক ও অসমাবর্তক অণুর সংজ্ঞার জন্য ১২৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য]।

পারস্পরিক দ্রাব্যতার বিচারে নিম্নলিখিত তিন প্রকার তরল-জুটির পরিচয় পাওয়া গিয়াছে :

(i) **পরস্পর সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল-জুটি** ; যথা : জল — অ্যালকোহল, জল — সালফিউরিক অ্যাসিড, ইত্যাদি।

(ii) **আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরল-জুটি** ; যথা : ইথার — জল, ফেনল — জল অ্যালকোহল — কেরোসিন, অ্যানিলিন — হেক্সেন, ইত্যাদি।

(iii) **পরস্পর বস্তুতঃ অদ্রবণীয় তরল-জুটি** ; যথা : মারকারি — জল, নাইট্রোবেঞ্জিন — জল, ইত্যাদি

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, 'বস্তুতঃ অদ্রবণীয়' বলিতে পুরাপুরি শূন্য দ্রাব্যতা বুঝায় না এবং সম্পূর্ণ বিভিন্ন ধরণের দুইটি তরলের ক্ষেত্রেও, যথা মারকারি ও জল, পারস্পরিক দ্রাব্যতা অতি সামান্য হইলেও পরিমাপযোগ্য। দেখা গিয়াছে যে, 25°C তাপমাত্রায় প্রতি লিটার জলে প্রায় 3×10^{-7} মোল (অর্থাৎ 6×10^{-5} গ্রাম) মারকারি দ্রবীভূত হয়।

পরস্পর আংশিক দ্রবণীয় তরল-জুটি (Partially Miscible Liquid Pairs) : এই শ্রেণীর তরল-জুটির কয়েকটি চমকপ্রদ বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করা যায় ; নিম্নে কয়েকটি প্রতিনিধিমূলক সিস্টেম আলোচিত হইল। ইহাদের মধ্যে ক-শ্রেণী বেশ সহজলভ্য।

(ক) **সিস্টেম : জল-ফেনল** : জলের মধ্যে ধীরে ধীরে ফেনল যুক্ত করিলে সমসত্ত্ব সম্পৃক্ত দ্রবণ উৎপন্ন না হওয়া পর্যন্ত ফেনল দ্রবীভূত হইতে থাকে ; অতঃপর আরও ফেনল যুক্ত করিলে অমিশ্রিত দুইটি পৃথক স্তর গঠিত হয়। নিম্নবর্তী স্তরটি ফেনলের মধ্যে জলের সম্পৃক্ত দ্রবণ (অধিক-ফেনল-ঘটিত দশা) এবং উপরিস্থিত স্তরটি জলের মধ্যে ফেনলের সম্পৃক্ত দ্রবণ (অধিক-জলঘটিত দশা)। যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় এই স্তর দুইটির গঠন সুনির্দিষ্ট হইয়া থাকে (দশা-সূত্র : '$C=2, P=3$; $\therefore F=1$' অনুযায়ী তাপগতীয় বিচারে এইরূপ হইতে বাধ্য)। এই অবস্থায় আরও ফেনল যুক্ত করিলে স্তর দুইটির গঠনের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না, কেবল নিম্নবর্তী স্তরের আয়তন বৃদ্ধি পায় এবং উপরিস্থিত স্তরের আয়তন হ্রাস পায় মাত্র। এইভাবে ক্রমান্বয়ে ফেনল যুক্ত করিতে থাকিলে অবশেষে উপরিস্থিত স্তরটির অস্তিত্ব সম্পূর্ণ লোপ পায় এবং কেবল নিম্নবর্তী স্তরটি অবশিষ্ট থাকে, যাহা প্রকৃতপক্ষে ফেনলের মধ্যে জলের সম্পৃক্ত দ্রবণ মাত্র।

উল্লিখিত সিস্টেমের তাপমাত্রা-গঠন নক্সা 53নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গঠন-নির্দেশক এমন দুইটি বিন্দুর সাক্ষাৎ পাওয়া যায়,

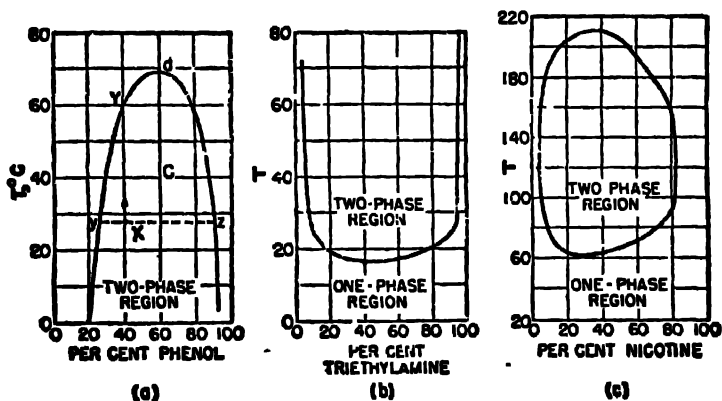



Fig. 53, 54 ও 55.—দ্বি-তরল মিশ্রণের পারস্পরিক মিশ্রণ-যোগ্যতা চিত্রের তিনটি প্রকারভেদ

যাহার একটি জলীয় দশাটির (y) ও অপরটি ফেনল-বহুল দশাটির (z) গঠন নির্দেশ করে। যে-কোন সমান্তরাল রেখা লৈখিক নক্সাটিকে দুইটি বিন্দুতে ভেদ করে যাহারা ঐ তাপমাত্রায় পরস্পর সাম্যাবস্থায় স্থিত দশা দুইটির (সমযোগী দশা, conjugate

phases) গঠন প্রকাশ করে। yz এইরূপ একটি রেখা এবং y ও z বিন্দুদ্বয় যথাক্রমে ঐ দুইটি সমযোগী দশার গঠন নির্দেশ করে। yz রেখাটিকে বলা হয় **অনুবন্ধনী রেখা বা বন্ধন-রেখা** (Tie-line)। তাপমাত্রা ক্রমান্বয়ে বৃদ্ধি করিলে পৃথক দশা দুইটির গঠন পরস্পরের ক্রমশঃ নিকটবর্তী হইতে থাকে; অবশেষে *d* তাপমাত্রায় (68.4°C) উহারা পরস্পর সম্পূর্ণ এক হয় এবং এইভাবে একটি আবদ্ধ বক্ররেখা পাওয়া যায়। *d* বিন্দু দ্বারা নির্দেশিত তাপমাত্রাটিকে বলা হয় সিস্টেমটির **সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা** (Critical Solution Temperature); এই তাপমাত্রার ঊর্ধ্বে জল ও ফেনল যে-কোন অনুপাতে মিশ্রিত করিলে সম্পূর্ণ সমসত্ত্ব দ্রবণ উৎপন্ন হয়।

(খ) সিস্টেম; ট্রাইমিথাইলঅ্যামিন—জল: এই সিস্টেমটির আচরণ পূর্বোল্লিখিত সিস্টেমের আচরণের সম্পূর্ণ বিপরীত (54 নং চিত্র)। এই ক্ষেত্রে 18°C তাপমাত্রার নিম্নে তরল দুইটি যে-কোন অনুপাতে পরস্পর মিশ্রিত হয়, কিন্তু এই তাপমাত্রার ঊর্ধ্বে অমিশ্রিত দুইটি পৃথক স্তর উৎপন্ন হয়। সুতরাং, দশা দুইটির গঠন ও তাপমাত্রা নির্দেশক বক্ররেখাটির নীচের অংশটি ছেদবিহীন হইবে এবং সর্বনিম্ন বিন্দুটি দ্বারা নির্দেশিত তাপমাত্রাকে বলা হয় **সর্বনিম্ন সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা** (lowest critical solution temperature)। অ্যামিন ও ইথার শ্রেণীর অনেক যৌগ এবং মিথাইল ইথাইল কিটোন (MEK) জলের সহিত দ্রবণ গঠনের ব্যাপারে এইরূপ আচরণ করে।

(গ) সিস্টেম; নিকোটিন—জল: এই সিস্টেমটির একটি আকর্ষণীয় বৈশিষ্ট্য হইতেছে এই যে, এই ক্ষেত্রে দ্রাব্যতা-রেখাটি সম্পূর্ণ আবদ্ধ প্রকৃতিবিশিষ্ট। এই সিস্টেমের উচ্চতর সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা (208°C) এবং নিম্নতর সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা (60.8°C) উভয়েরই অস্তিত্ব আছে। তাপমাত্রার এই দুইটি প্রান্তিক সীমার মধ্যবর্তী অবস্থায় তরল-জুটিটি দুইটি স্তরে পৃথগীকৃত হয়, যাহার একটি হইল জলে নিকোটিনের দ্রবণ ও অপরটি নিকোটিনে জলের দ্রবণ। তাপমাত্রার উল্লিখিত গণ্ডীর বাহিরে তরলদ্বয় পরস্পর সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য (Fig. 55)।

এই সিস্টেমটি সম্পর্কে একটি আকর্ষণীয় তথ্য হইল উহার সংকট দ্রবণ তাপমাত্রার উপরে চাপের প্রভাব। সিস্টেমটির উপর প্রযুক্ত চাপ বৃদ্ধি করিলে উহার সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা দুইটি পরস্পরের নিকটবর্তী হইতে থাকে; আবদ্ধ দ্রাব্যতা-রেখাটির ক্ষেত্রফল ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে এবং অবশেষে অতি উচ্চ চাপে উহা সম্পূর্ণ লোপ পায় এবং এই অবস্থায় তরল দুইটি যে-কোন তাপমাত্রায় পরস্পর পুরাপুরি মেশে।

আংশিক পাতন (Fractional Distillation)

সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল-জুটি (Completely Miscible Liquid Pairs) :—জৈব তরল পদার্থের ক্ষেত্রে পরস্পর আংশিক মিশ্রণযোগ্যতা অপেক্ষা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্যতা অনেক বেশী লক্ষ্য করা যায়। বস্তুতঃপক্ষে, যে কোন দুইটি তরলের আংশিক মিশ্রণযোগ্যতা ধর্ম কিছুটা অস্বাভাবিক বলিয়া গণ্য করা যাইতে পারে, কারণ রাউল্ট সূত্র হইতে কেবলমাত্র অতি মাত্রায় ধনাত্মক বিচ্যুতির ফলেই এইরূপ অবস্থার উদ্ভব হইতে পারে (১৩ অধ্যায় দ্রষ্টব্য)। রসায়নাগারে বা শিল্পক্ষেত্রে অনেক সময়ই দুই বা ততোধিক তরলের সমসত্ত্ব মিশ্রণ হইতে উহার উপাদানগুলিকে পাতনক্রিয়ার সাহায্যে পৃথক করিবার প্রয়োজন দেখা দেয়। এইরূপ আংশিক পাতনক্রিয়ার মূলগত নীতিসমূহ নিম্নে আলোচনা করা হইল।

বিভিন্ন প্রকার তরল-জুটি ; বাষ্পচাপ বনাম গঠন রেখা (Type of Liquid Pairs : Vapour Pressure *versus* Composition Curves) : ধরা যাক, A ও B দুইটি তরলের একটি মিশ্রণ রহিয়াছে। যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় মিশ্রণটির উপরিস্থিত বাষ্পে A ও B উভয়েরই বাষ্প মিশ্রিত থাকে, অর্থাৎ মিশ্রণটির মোট বাষ্পচাপ হইল A ও B উভয় তরলের বাষ্পের উপস্থিতির দরুণ সৃষ্ট যৌথ চাপের ফল। মোট বাষ্পচাপ যদি P হয়, তাহা হইলে P-এর মান অবশ্যই তাপমাত্রা ও মিশ্রণের গঠন উভয়ের উপরেই নির্ভরশীল হইবে। এখন, তাপমাত্রা স্থির রাখিয়া যদি আমরা মিশ্রণটির গঠনের (যাহা সাধারণতঃ মোল-ভগ্নাংশ X দ্বারা প্রকাশ করা হয়) বিভিন্নতার আপেক্ষিকে P-এর মান বিন্দুপাত করি, তাহা হইলে সাধারণতঃ তিন-প্রকার P-X রেখা পাওয়া যায় যাহা নিম্নে আলোচনা করা হইয়াছে।

(ক) **I-শ্রেণী, বা স্বাভাবিক মিশ্রণ :** ইহা সর্বাপেক্ষা সরল ধরণের মিশ্রণ ; এই প্রকার মিশ্রণের বিশুদ্ধ উপাদানগুলির বাষ্পচাপ যুক্ত করিলে যে P-X চিত্রলেখ পাওয়া যায় তাহার আকৃতি সরলরৈখিক, অথবা সামান্য বক্রতাবিশিষ্ট হইয়া থাকে (56 নং চিত্র)। আদর্শ প্রকৃতিবিশিষ্ট বা প্রায় তদনুরূপ যে সকল মিশ্রণ রাউল্ট সূত্রটিকে মোটামুটিভাবে মানিয়া চলে তাহাদের ক্ষেত্রে এইরূপ চিত্রলেখ পাওয়া যায়। যে সকল যৌগের রাসায়নিক প্রকৃতি অনুরূপ, তাহাদের ক্ষেত্রে এইরূপ আচরণ পরিলক্ষিত হয়। এই ধরণের তরল-জুটির উদাহরণ হইল মিথাইল অ্যালকোহল—জল, বেঞ্জিন-হেক্সেন, CCl_4-$SiCl_4$, ইথাইল অ্যাসিটেট-ইথাইল প্রোপায়োনেট, নাইট্রোজেন - অক্সিজেন, আর্গন - নিয়ন, ইত্যাদি।

(খ) II-শ্রেণী, বা সর্বনিম্ন-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ : এই দ্বিতীয় প্রকার তরল-মিশ্রণের বাষ্পচাপ-নির্দেশক P-*X* চিত্রলেখতে কোন একটি সর্বোচ্চ বিন্দু (M) লক্ষ্য করা যায়। অ্যালকোহল - জল, প্রোপাইল অ্যালকোহল - জল, ইত্যাদি এই ধরণের তরল মিশ্রণের দৃষ্টান্ত (২৩৬ পৃষ্ঠার তালিকা দ্রষ্টব্য) ।

(গ) III-শ্রেণী, বা সর্বোচ্চ-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ : তৃতীয় প্রকার বাষ্পচাপ চিত্রলেখতে (*P vs X*) কোন একটি সর্বনিম্ন বিন্দু (M′) পরিলক্ষিত হয়। এই ধরণের তরল-মিশ্রণের দৃষ্টান্ত হইল নাইট্রিক অ্যাসিড - জল, HCl - জল ইত্যাদি (২৩৬ পৃষ্ঠার তালিকা দ্রষ্টব্য) ।

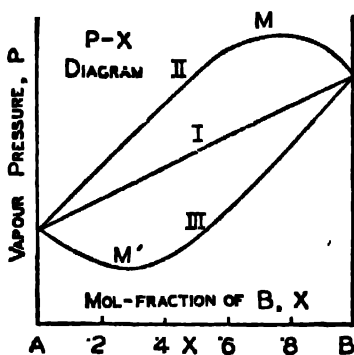



Fig. 56—তিন প্রকার বাষ্পচাপ গঠন রেখা (P—*X*)

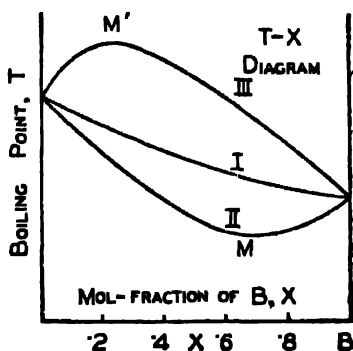



Fig. 57—স্ফুটনাংক-গঠন রেখার তিনটি প্রকারভেদ (T—*X*)

স্ফুটনাংক বনাম গঠন রেখা (Boiling Point *versus* Composition Curve) **:** বিভিন্ন তরল-মিশ্রণের স্ফুটনাংক-গঠন লেখচিত্রের (T *vs X*) সাহায্যেও উহাদের উল্লিখিতরূপ শ্রেণীবিভাগ করা যাইতে পারে (57নং চিত্র)। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, কোন তরল-মিশ্রণ তখনই ফোটে যখন উহার P-এর মান বাহ্যিক চাপের সমান হয়, যাহার মান সাধারণতঃ 1 বায়ুচাপ, এবং প্রত্যেক মিশ্রণেরই নিজস্ব বিশেষ একটি স্ফুটনাংক থাকে। সুতরাং, সুনির্দিষ্ট কোনও একটি **স্থির বাহ্যিক চাপে** মিশ্রণের উপাদানগত গঠনের বিভিন্নতার পরিপ্রেক্ষিতে উহার স্ফুটনাংক T-এর বিন্দুপাত করা যাইতে পারে। এইভাবে অংকিত রেখাচিত্র মোটামুটিভাবে P-*X* রেখাচিত্রেরই অনুরূপ, কেবলমাত্র উপর-নীচে উল্টানো ধরণের হইবে ; কারণ যে উপাদানিক গঠনের ক্ষেত্রে মিশ্রণের বাষ্পচাপ সর্বনিম্ন, তাহার স্ফুটনাংক অবশ্যই সর্বোচ্চ হইতে হইবে। এইরূপ রেখাচিত্রকে বলা হয় T_b বনাম *X* চিত্রলেখ, অথবা সহজভাবে বলা যাইতে পারে T—*X* রেখাচিত্র। উল্লিখিত তিন প্রকার মিশ্রণেরই P—*X* ও T—*X* চিত্রলেখ 56 ও 57 নং চিত্রে দেওয়া হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে

হইবে যে, প্রথম শ্রেণীর তরল-মিশ্রণের তেমন বিশেষ কোন বৈশিষ্ট্য নাই, কেবলমাত্র P—X রেখার তুলনায় উহাদের T—X রেখাটি কিছুটা বেশী বক্র হইয়া থাকে ; দ্বিতীয় শ্রেণী, অর্থাৎ নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ এবং তৃতীয় শ্রেণী, অর্থাৎ সর্ব্বোচ্চ স্ফুটনাঙ্ক মিশ্রণের ক্ষেত্রে যথাক্রমে কোন একটি নিম্নতম ও একটি সর্বোচ্চ বিন্দু লক্ষ্য করা যায়। পরবর্তী যাবতীয় আলোচনায় P—X ও T—X উভয় প্রকার রৈখিক লেখই কার্যকরীভাবে ব্যবহার করা যাইতে পারে ; অবশ্য, শেষোক্ত প্রকার রৈখিক লেখ-এর সাহায্যে যুক্তি অনুসরণ করা অপেক্ষাকৃত সহজ হইয়া থাকে, এবং যে-কোন আলোচনাকালে কোন প্রকার লেখ-এর উল্লেখ করা হইতেছে তাহা সতর্কভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন।

আংশিক পাতনক্রিয়ার সাধারণ নীতি (General Principles of Fractional Distillation) : আংশিক পাতনক্রিয়া সম্ভবপর হওয়ার সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ কারণ এই যে, কোন তরল-মিশ্রণের উপরিস্থিত বাষ্পের উপাদানিক গঠন তরল-মিশ্রণের গঠনের অনুরূপ নাও হইতে পারে, অর্থাৎ X (বাষ্প) $\neq X$ (তরল)। P—X ও T—X চিত্রের সর্বোচ্চ বা সর্বনিম্ন বিন্দুতে, অর্থাৎ প্রান্তিক মানের ক্ষেত্রেই কেবল উল্লিখিত তথ্যের ব্যতিক্রম হইতে পারে, এবং এই সকল বিন্দুতে বাষ্প ও তরলের গঠন অতি অবশ্যই পরস্পর সমান হইবে। 58 নং চিত্র হইতে বিষয়টি সহজে বুঝা যাইতে পারে

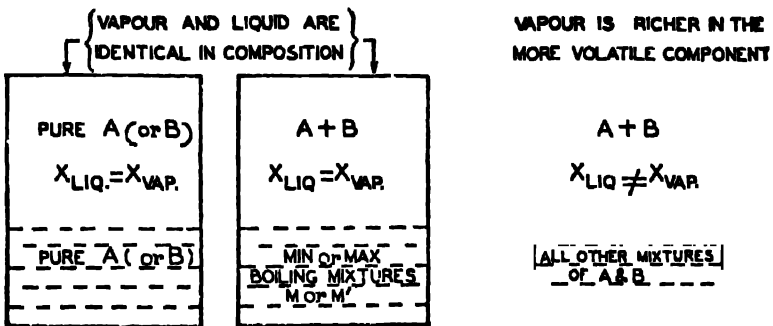
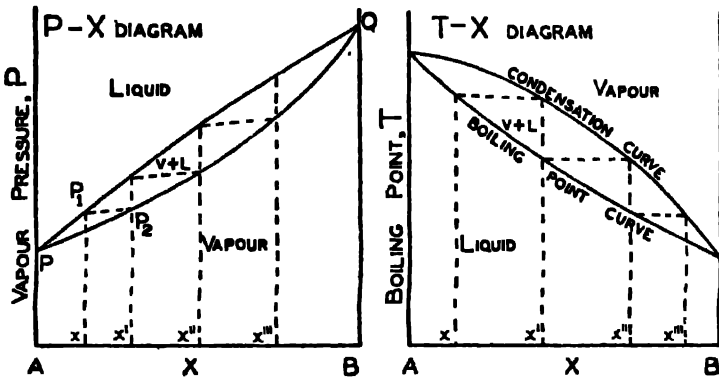



Fig. 58 - বাষ্প-তরলের সাম্যাবস্থিত গঠন (গুণগত)

সুতরাং, প্রান্তিক বিন্দু ব্যতীত অপরাপর সকল ক্ষেত্রেই তরল অপেক্ষা বাষ্পে অধিকতর উদ্বায়ী উপাদানটির আনুপাতিক পরিমাণ বেশী থাকে। অতএব, কোন তরল মিশ্রণ হইতে উদ্গত বাষ্পকে ঘনীভূত করিলে যে তরল-মিশ্রণ পাওয়া যাইবে তাহাতে অধিকতর উদ্বায়ী উপাদানটির আধিক্য ঘটিবে। যে-কোন একটি পাতনক্রিয়ায় প্রাপ্ত পাতিত অংশকে পরবর্তী পাতনক্রিয়ার প্রারম্ভিক তরল-মিশ্রণ রূপে

ব্যবহার করিয়া এইভাবে পর্যায়ক্রমে বেশ কয়েকবার পাতনক্রিয়া করিলে সর্বশেষ পাতিত অংশের উপাদানিক গঠন প্রায় বিশুদ্ধ অধিকতর উদ্বায়ী উপাদানটির যতদূর সম্ভব কাছাকাছি আনা যাইতে পারে। যে কোন প্রকার আংশিক পাতনক্রিয়ার ইহাই মূল নীতি। অবশ্য যাহাকে আমরা বিশুদ্ধ অধিকতর উদ্বায়ী উপাদান বলিয়া উল্লেখ করিয়াছি, তাহা I-শ্রেণীর ক্ষেত্রে বিশুদ্ধ B হইবে। কিন্তু, II-শ্রেণীর ক্ষেত্রে স্পষ্টতঃই প্রান্তিক বিন্দু M-দ্বারা নির্দিষ্ট সংমিশ্রণটি হইবে। উপরন্তু, বাষ্পের একটি অংশ ঘনীভূত করিয়া উহাকে উপরিলিখিত পদ্ধতিতে পর্যায়ক্রমিকভাবে পাতিত করিবার পরিবর্তে **অংশীকরণ স্তম্ভ** (fractionating column) ব্যবহার করিয়াও অধিকতর কার্যকরীভাবে এই একই উদ্দেশ্য সাধিত হইতে পারে; এই বিষয়টিও পরে বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

I—শ্রেণীর তরল-জুটির পাতন (Distillation of Liquid pair of Type I): P—*X* রৈখিক লেখচিত্রের সাহায্যে তরল ও বাষ্পের সাম্যাবস্থার ভিত্তিতে আংশিক পাতনক্রিয়ার মূল নীতি সহজেই বুঝা যাইতে পারে। এইক্ষেত্রে, A ও B উপাদান দুইটির মধ্যে B হইল অধিকতর উদ্বায়ী, অর্থাৎ উহার বাষ্পচাপ

তরল-বাষ্প-সাম্যাবস্থার P-*X* রেখচিত্র (Fig. 59) ও T-*X* রেখচিত্র (Fig. 60)

অপেক্ষাকৃত অধিক। PP_1Q হইল তরল-মিশ্রণটির বাষ্পচাপ-গঠন লেখ (P—*X* লেখ), যাহা A ও B উপাদান দুইটির বাষ্পচাপ-নির্দেশক যথাক্রমে P ও Q বিন্দুদ্বয়ের সংযোজক মসৃণ রেখা। আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে (ত্রয়োদশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) ইহা সরলরেখা হইবে, কিন্তু সচরাচর উহা সামান্য বক্র হইয়া থাকে।

এই একই চিত্রে বাষ্পের গঠন-লেখ PP_2Q দেখানো হইয়াছে। যে-কোন *সমান্তরাল রেখা P_1P_2 তরলের গঠন x এবং উহার সহিত সাম্যাবস্থায় স্থিত বাষ্পের গঠন x′ নির্দেশ করে।* লক্ষ্য করিতে হইবে যে, *x* অপেক্ষা *x′*-এর B-উপাদানটির

আধিক্য আছে; তরল অপেক্ষা বাষ্পে অধিকতর উদ্বায়ী উপাদানটির আনুপাতিক পরিমাণ অধিক হইয়া থাকে, এই তথ্যের সহিত ইহা সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ।

ধরা যাক, x গঠনবিশিষ্ট একটি তরল-মিশ্রণ লইয়া পাতনক্রিয়া আরম্ভ করা হইল। প্রথম পাতিত অংশের গঠন হইবে x'। এই পাতিত অংশকে পুনরায় পাতিত করিলে যে তরল-মিশ্রণ পাওয়া যাইবে তাহার প্রথম অংশের গঠন হইবে x''। স্পষ্টতঃই বুঝা যাইতেছে যে, এই প্রক্রিয়ার যথেষ্টবার পুনরাবৃত্তি করা হইলে বিশুদ্ধ B-উপাদানটির ইচ্ছানুযায়ী যতদূর খুশী কাছাকাছি পৌঁছানো যাইবে; সুতরাং, উল্লিখিত নীতির ভিত্তিতে আংশিক পাতনক্রিয়ার সাহায্যে অবশেষে বিশুদ্ধ B-উপাদানটিকে পৃথক করা যাইতে পারে। এইভাবে A ও B উপাদান দুইটিকে মোটামুটি সম্পূর্ণরূপে পৃথক করা সম্ভবপর হইয়া থাকে।

অংশীকরণ স্তম্ভের ব্যবহার (Use of Fractionating Columns) :—পর্যায়ক্রমিকভাবে বারবার পাতনক্রিয়া করিবার অনেক বাস্তব পরীক্ষাগত অসুবিধা লক্ষ্য করা যায়; অংশীকরণ স্তম্ভ ব্যবহার করিয়া এই প্রক্রিয়াটি স্বয়ংক্রিয়-ভাবে পরিচালিত করা যাইতে পারে। অংশীকরণ স্তম্ভের ভিতর দিয়া উর্ধ্বগমনকালে বাষ্পের সংস্পর্শে আসিবার ফলে পূর্ব অনুচ্ছেদে আলোচিত পৌনঃপুনিক পাতনের অনুরূপ উদ্দেশ্য সিদ্ধ হইয়া থাকে। বিভিন্ন ধরণের কয়েকটি অংশীকরণ স্তম্ভের নমুনা 61 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। উপযুক্ত ব্যবহারিক কৌশল অবলম্বন করিলে ইহাদের সাহায্যে কোন তরল-মিশ্রণের দুইটি উপাদানকে কিম্বা, একটি উপাদান এবং M অথবা M'-সংমিশ্রণকে কার্যতঃ সম্পূর্ণ পৃথক করা যাইতে পারে। শিল্পক্ষেত্রে সুপরিকল্পিত আকারের ধাতুনির্মিত বৃহদাকার অংশীকরণ স্তম্ভ ব্যবহার করা হয়; সাধারণতঃ ইহাদের বিশুদ্ধীকরণ স্তম্ভ (rectifying columns) বলা হয় এবং সামগ্রিক যান্ত্রিক ব্যবস্থাকে বলে বিশুদ্ধীকরণ যন্ত্র (rectifying still)।

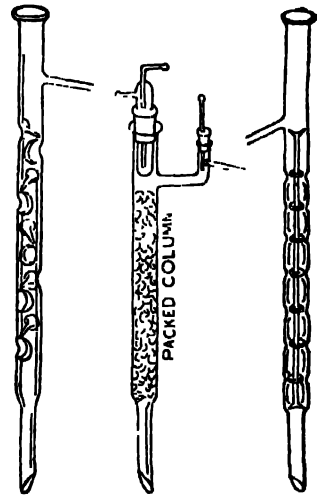



Fig. 61—প্রচলিত অংশীকরণ স্তম্ভ

তরল-বাষ্প T—X চিত্ররূপ (I-শ্রেণী) (Liquid-Vapour T—X Diagram (Type I)) :—তরল ও বাষ্পের সাম্যাবস্থার ভিত্তিতে 60 নং

চিত্রে প্রদর্শিত T—*X* রৈখিক লেখ-এর সাহায্যেও উপরে উল্লিখিত একই তথ্যাদি পাওয়া যাইতে পারে। উভয় ক্ষেত্রেই একই প্রকার যুক্তি অনুসরণ করা হইয়া থাকে ; একমাত্র পার্থক্য এই যে, T—*X* রৈখিক লেখ P—*X* রৈখিক লেখ-এর সম্পূর্ণ বিপরীত ; কারণ, পূর্বেই উল্লিখিত হইয়াছে যে, যে তরলের বাষ্পচাপ অপেক্ষাকৃত অধিক তাহার স্ফুটনাংক অপেক্ষাকৃত কম হইয়া থাকে। সুতরাং এই T—*X*-লেখ সম্বন্ধীয় পৃথক কোন আলোচনা এখানে করা হইল না এবং পরবর্তী অনুচ্ছেদসমূহে বর্ণিত অপরাপর তরল-জুটির ক্ষেত্রেও T—*X* লেখ-এর ভিত্তিতে পৃথক আলোচনা সম্পূর্ণ নিষ্প্রয়োজন বিবেচিত হইবে।

II—শ্রেণীর তরল-জুটির পাতন (নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ) : (Distillation of Liquid Pair of Type II : Minimum B P. Mixtures) : এইরূপ জুটির বাষ্পচাপ নির্দেশক লেখে (P—*X* লেখচিত্রে) একটি সর্বোচ্চ বিন্দুর (M) অস্তিত্ব পরিলক্ষিত হয়। যেহেতু সর্বাধিক বাষ্পচাপের অর্থ হইল সর্বাধিক উদ্বায়ী প্রকৃতি, অর্থাৎ সর্বনিম্ন স্ফুটনাংক, অতএব যে-কোন উপাদানিক গঠনকে সর্বনিম্ন-স্ফুটনাংক, গঠন M এবং কোন একটি বিশুদ্ধ উপাদানের (অবস্থানুযায়ী A বা B) মিশ্রণ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে। বাষ্পচাপ লেখ-এর পরিপ্রেক্ষিতে বিচার করিলে এই ধরণের সিস্টেমের বাষ্পচাপ-লেখকে পূর্বোক্ত ধরণের দুইটি বাষ্পচাপ লেখ-এর সম্মিলিত রূপ হিসাবে মনে করা যাইতে পারে। একটি লেখ বিশুদ্ধ A ও M-এর এবং অপরটি M ও বিশুদ্ধ B-এর P—*X* চিত্ররূপের অনুরূপ

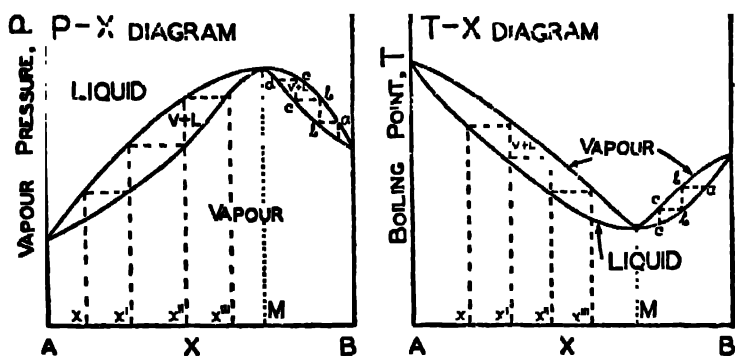



Fig. 62 & 63—নিম্নতম স্ফুটনাংক মিশ্রণের P—*X* ও T—*X* রেখা

হইবে ; M গঠনটি বিশুদ্ধ উপাদানের গঠনের ন্যায় স্থির অপরিবর্তিত প্রকৃতিবিশিষ্ট বলিয়া মনে করা যাইতে পারে, এবং বিশুদ্ধ A বা B-এর তুলনায় ইহা অপেক্ষাকৃত অধিকতর উদ্বায়ী। এই সিস্টেমের T—*X* চিত্ররূপ (63 নং চিত্র) P—*X* চিত্ররূপের

অনুরূপ কিন্তু উল্টানো ধরণের হইবে এবং ইহার সাহায্যেও একই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া সম্ভবপর।

সুতরাং, এই ধরণের তরল-মিশ্রণের আংশিক পাতন করা হইলে সর্বাপেক্ষা উদ্বায়ী মিশ্রণ M সর্বপ্রথমেই নির্গত হইবে এবং, পাত্রে পড়িয়া থাকিবে A বা B ; প্রাথমিক তরল-মিশ্রণের গঠন A ও M অথবা M ও B-এর মধ্যবর্তী হইলে যথাক্রমে বিশুদ্ধ A বা বিশুদ্ধ B অবশিষ্ট থাকিবে। অতএব, আংশিক পাতনক্রিয়ার সাহায্যে মিশ্রণের উপাদান দুইটিকে বিশুদ্ধ অবস্থায় পুরাপুরি পৃথক করা সম্পূর্ণ অসম্ভব ; তরল-মিশ্রণটিকে কেবলমাত্র নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ (M) ও কোন একটি বিশুদ্ধ উপাদানে পৃথক করা যাইতে পারে মাত্র।

জৈব দ্রাবকসমূহের মধ্যে এই ধরণের তরল-জুটির বহু উদাহরণ লক্ষ্য করা যায়। ইথাইল অ্যালকোহল-জল সিস্টেমটি এই ধরণের তরল-জুটির একটি প্রকৃষ্ট উদাহরণ ; এই সিস্টেমের নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণের স্ফুটনাংক হইল 78.173°C এবং উহাতে অ্যালকোহলের পরিমাণ হইল শতকরা 95.59 ভাগ। শুধুমাত্র আংশিক পাতনক্রিয়ার সাহায্যে নির্জল অ্যালকোহল (absolute alcohol) কেন প্রস্তুত করা যায় না, তাহা উল্লিখিত আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায়, এবং এই কারণেই নির্জল অ্যালকোহল প্রস্তুত করিতে সাধারণতঃ চুন, সোডিয়াম, ইত্যাদি ব্যবহার করা হইয়া থাকে।

স্থির-স্ফুটনাংক মিশ্রণ (Azeotropic Mixtures) : নিম্নতম স্ফুটনাংক গঠনবিশিষ্ট (56, 57, 62 ও 63 নং চিত্রে M বিন্দু) কোন তরল-মিশ্রণকে ফুটাইলে উহা বিশুদ্ধ যৌগের ন্যায় নিজস্ব উপাদানিক গঠন পুরাপুরি অক্ষুণ্ণ রাখিয়া কোন একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় পাতিত হইবে। $P—X$ চিত্ররূপের সর্বোচ্চ বিন্দু (অথবা, $T—X$ চিত্ররূপের নিম্নতম বিন্দু) দ্বারা সূচিত যে-কোন মিশ্রণ উহার উপাদানিক গঠন সম্পূর্ণ বজায় রাখিয়া পাতিত হইয়া থাকে ; এইরূপ মিশ্রণকে **স্থির স্ফুটনাংক-মিশ্রণ** বা **অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ** (Constant Boiling Mixture or Azeotropic Mixture) বলা হয় এবং যেরূপ আংশিক পাতনে উপাদানসমূহ এইরূপ অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ গঠন করিতে পারে তাহাকে **অ্যাজিওট্রোপিক পাতন** (Azeotropic Distillation) বলা হয়। নিম্নের আলোচনায় দেখা যাইবে যে, অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ আরও এক প্রকার হইতে পারে এবং এই দুই প্রকারের পার্থক্য বুঝাইবার জন্য উল্লিখিতরূপ অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণকে অনেক সময় **নিম্নতম স্ফুটনাংক অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ** (Minimum B.P. Azeotropic Mixture) বলা হয়। নিম্নে কয়েকটি বিশেষ অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ সংক্রান্ত তথ্যাদি তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে।

উপাদান A	A এর-স্ফুটনাংক °C	উপাদান B	B-এর স্ফুটনাংক °C	অ্যাজিওট্রোপের স্ফুটনাংক	B-এর শতকরা ওজন-পরিমাণ
		নিম্নতম স্ফুটনাংক অ্যাজিওট্রোপ			
জল	100	ইথাইল অ্যালকোহল	78.3	78.17	96
ইথাইল অ্যালকোহল	78.3	CCl_4	76.7	65.1	84.1
মিথাইল অ্যালকোহল	64.7	ক্লোরোফর্ম	61.2	53.4	87.4
বেঞ্জিন	80.2	মিথাইল অ্যালকোহল	64.7	58.3	39.6
অ্যাসেটিক অ্যাসিড	118·5	টলুইন	110.8	105.0	66
মিথাইল ইথাইল কিটোন	79.6	ইথাইল অ্যালকোহল	78.3	74 8	40
		সর্বোচ্চ স্ফুটনাংক অ্যাজিওট্রোপ			
জল	100	HCl	−80	108 6	20.2
জল	100	HNO_3	86	120.5	68.0
ক্লোরোফর্ম	61.2	অ্যাসিটোন	56.1	64.4	21.5
অ্যাসেটিক অ্যাসিড	118.5	পিরিডিন	115.5	140	47

পূর্বে অনুমান করা হইত যে, স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ বোধহয় তরল উপাদানদ্বয়ের সংযোগে গঠিত কোন সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক যৌগবিশেষ। কিন্তু এই ধারণা পরবর্তীকালে সম্পূর্ণ ভ্রান্ত বলিয়া প্রতিপন্ন হইয়াছে, কারণ বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, পাতনক্রিয়াকালে বাহ্যিক চাপ ক্রমান্বয়ে পরিবর্তন করিয়া স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণের উপাদানিক গঠন ক্রমাগত পরিবর্তন করা সম্ভবপর, যাহা বিশুদ্ধ রাসায়নিক যৌগের ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ অসম্ভব।

সুতরাং, বিশুদ্ধ তরল সর্বদা স্থির সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রায় ফোটে, ইহা সত্য হইলেও ইহার বিপরীত বক্তব্য সর্বদা সত্য নাও হইতে পারে। কিন্তু অবনমিত বিভিন্ন বাহ্যিক চাপে আংশিক পাতনক্রিয়া নিষ্পন্ন করিলে স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ ও বিশুদ্ধ তরলের প্রভেদ সহজেই সনাক্ত করা যাইতে পারে। বিশুদ্ধ তরলের ক্ষেত্রে বিভিন্ন পাতিত অংশের, এমন কি অবশিষ্ট তরলেরও উপাদানিক গঠন পরস্পর সম্পূর্ণ অনুরূপ হইতে হইবে, কিন্তু অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণের ক্ষেত্রে বিভিন্ন পাতিত অংশের ধর্ম বিভিন্ন হইবে।

III-শ্রেণীর তরল-জুটির পাতন (Distillation of Liquid Pair of Type III) : এই ধরণের তরল-জুটির P-X ও T-X রৈখিক লেখে যথাক্রমে কোন একটি নিম্নতম ও সর্বোচ্চ বিন্দুর (56 ও 57 নং চিত্রের M′ বিন্দু) অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়। এই শ্রেণীর মিশ্রণের উদাহরণ অপেক্ষাকৃত কম এবং এই কারণে পূর্ব আলোচিত নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণের তুলনায় ইহাদের শিল্পগত গুরুত্বও কম। এই ধরণের মিশ্রণের আচরণ এবং উহাদের P-X বা T-X চিত্ররূপ পূর্বোল্লিখিত II-শ্রেণীর ঠিক বিপরীত এবং এই কারণে এই বিষয়ের বিশদ আলোচনা এখানে করা হইল না।

নিম্নতম বিন্দু M' দ্বারা সূচিত গঠনের তরল-মিশ্রণ সর্বাপেক্ষা কম উদ্বায়ী (অর্থাৎ, উহার স্ফুটনাংক সর্বাধিক), কারণ ইহার বাষ্পচাপ অন্য যে-কোন গঠনের তরল-মিশ্রণের বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম। সুতরাং, যে-কোন মিশ্রণকে আংশিক পাতন করা হইলে ফ্লাস্কে অবশিষ্ট তরলের উপাদানিক গঠন ক্রমান্বয়ে M' বিন্দু দ্বারা সূচিত গঠনের প্রতি অগ্রসর হইবে, কারণ অন্য যে-কোন গঠনের মিশ্রণ অপেক্ষাকৃত অধিকতর উদ্বায়ী বলিয়া প্রথমেই পাতিত হইয়া নিষ্ক্রান্ত হইবে। M' বিন্দুর গঠনে উপনীত হইবার পর তরলটি উহার উপাদানিক গঠন সম্পূর্ণ বজায় রাখিয়া স্থির তাপমাত্রায় ফুটিতে থাকিবে। সুতরাং, আংশিক পাতন-ক্রিয়ার সাহায্যে এই শ্রেণীর তরল-মিশ্রণকে কোন একটি বিশুদ্ধ উপাদান ও একটি সর্বোচ্চ-স্ফুটনাংক মিশ্রণে পৃথক করা যাইতে পারে মাত্র ; বিশুদ্ধ উপাদান দুইটির সম্পূর্ণ পৃথগীকরণ সম্ভব নহে।

কোন মিশ্রণের উপাদানিক গঠন সর্বোচ্চ-স্ফুটনাংক-মিশ্রণের অনুরূপ হইলে স্পষ্টতঃই উহা সম্পূর্ণ অপরিবর্তিত ভাবে ফুটিয়া নিষ্ক্রান্ত হইবে। এই ধরনের মিশ্রণকে **অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ**, অথবা আরও স্পষ্ট করিয়া বলিতে গেলে **সর্বোচ্চ স্ফুটনাংক অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ** বলা হয়। পূর্বোক্ত তালিকায় ইহার কয়েকটি উদাহরণ প্রদত্ত হইয়াছে।

Fig. 64—অ্যাসিটোন ক্লোরোফর্ম মিশ্রণের T-X চিত্ররূপ (শ্রেণী III)

উচ্চতম স্ফুটনাংক সিস্টেমের উদাহরণ (Examples of Maximum B.P. Systems) : আমরা জানি, যে সকল সিস্টেমের ক্ষেত্রে তীব্র পারস্পরিক ক্রিয়া-বিক্রিয়া (interaction) ঘটে এবং যাহাদের ক্ষেত্রে সাধারণতঃ তাপের উদ্ভব ও আয়তনের সংকোচন ঘটে, তাহারা রাউল্ট সূত্র হইতে ঋণাত্মক বিচ্যুতি দেখায় ও III-শ্রেণীর সংমিশ্রণ গঠন করিতে পারে। ক্লোরোফর্ম-অ্যাসিটোন এই ধরনের সিস্টেমের একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত ; এই সিস্টেমে শক্তিশালী হাইড্রোজেন-বন্ধনের (২৮ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) অস্তিত্ব আছে, $(CH_3)_2CO...HCCl_3$, এবং ইহা উল্লিখিত সকল শর্তাদি পূর্ণ করে। অ্যাসিটোন—ক্লোরোফর্ম সিস্টেমের বাস্তব পরীক্ষালব্ধ T-X চিত্ররূপ 64 নং চিত্রে দেখান হইয়াছে।

সালফিউরিক অ্যাসিড ও জলের এই জাতীয় স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণে শতকরা 98.7 ভাগ অ্যাসিড থাকে এবং হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড ও জলের ক্ষেত্রে অ্যাসিডের

পরিমাণ শতকরা 20.24 ভাগ। HCl-এর লঘু জলীয় দ্রবণ ফুটাইলে যে বাষ্প নির্গত হয় তাহাতে জলের আনুপাতিক ভাগ বেশী থাকে এবং ফ্লাস্কে অবশিষ্ট মিশ্রণটি ক্রমান্বয়ে গাঢ়তর হয়। পক্ষান্তরে, HCl-এর গাঢ় দ্রবণ ফুটাইলে নির্গত বাষ্পে HCl-এর আনুপাতিক ভাগ অধিক হইয়া থাকে এবং অবশিষ্ট তরলের গাঢ়তা ক্রমান্বয়ে হ্রাস পায়। উভয় ক্ষেত্রেই, ক্রমাগত ফুটানোর ফলে দ্রবণের গাঢ়তা ক্রমশঃ পরিবর্তিত হইতে থাকে এবং অবশেষে শতকরা 20·24 ভাগ অ্যাসিডবিশিষ্ট গঠনে উপনীত হইবার পর মিশ্রণটি কোন সুনির্দিষ্ট স্থির তাপমাত্রায় উহার উপাদানিক গঠন অপরিবর্তিত রাখিয়া ফুটিতে থাকে। স্থির-স্ফুটনাংক HCl-জল মিশ্রণের উপাদানিক গঠন এত উল্লেখযোগ্য রূপে স্থির থাকে এবং বায়ু-মণ্ডলীয় চাপের স্বল্প পরিবর্তনে ইহার মান এত সামান্য পরিবর্তিত হইয়া থাকে যে অম্লমিতিতে প্রমাণ অ্যাসিড-দ্রবণ হিসাবে ইহা প্রায়শঃ ব্যবহৃত হয়।

স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণের শিল্পগত গুরুত্ব (অ্যাজিওট্রোপিক পাতন) (Industrial Importance of Constant Boiling Mixtures : Azeotropic Distillation) : ইদানীংকালে ল্যাকার, ভার্নিশ ও এই ধরণের অন্যান্য অনেক পদার্থের শিল্পভিত্তিক বৃহদায়তন উৎপাদনে বহু বিভিন্ন জৈব দ্রাবক প্রচুর পরিমাণে প্রয়োজন হইয়া থাকে, এবং বিভিন্ন পদ্ধতিতে প্রাপ্ত দ্রাবক-মিশ্রণ হইতে প্রয়োজনীয় দ্রাবকটি উদ্ধার করিতে অনেক সময়ই আংশিক পাতনক্রিয়ার সহায়তা লইতে হয়। তরলমিশ্রণ হইতে বিশুদ্ধ উপাদানগুলিকে পৃথগীকরণে যে সকল বাস্তব অসুবিধা লক্ষ্য করা যায়, বিভিন্ন চমকপ্রদ পদ্ধতি অবলম্বনে উহাদের অনেক ক্ষেত্রেই দূর করা সম্ভব হইয়াছে। ইহার একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত হইল সাধারণ অ্যালকোহল হইতে নির্জল অ্যালকোহল উৎপাদনের জার্মান পদ্ধতি। পূর্বেই উল্লিখিত হইয়াছে যে, জল ও অ্যালকোহল স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ গঠন করে এবং এই কারণেই সাধারণ আংশিক পাতন দ্বারা অ্যালকোহলকে শতকরা মোটামুটি 96 ভাগের অধিক বিশুদ্ধ করা সম্ভব হয় না। চুনের সংস্পর্শে পাতন করিলে অ্যালকোহলের বিশুদ্ধতা শতকরা 99·2 হইতে 99·9 পর্যন্ত বৃদ্ধি করা যাইতে পারে, কিন্তু অবশিষ্ট অতি সামান্য পরিমাণ জল দূর করা অত্যন্ত অসুবিধাজনক।

লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, অ্যালকোহল, জল ও বেঞ্জিন একটি ত্রি-উপাদানিক স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ (ternary constant boiling mixture) গঠন করে ; উহাতে উপাদান তিনটির অনুপাত হইল যথাক্রমে 18.5 : 7.4 : 74.1 এবং উহার স্ফুটনাংক হইল 64.85°C, যাহা অ্যালকোহল-জল অ্যাজিওট্রোপের স্ফুটনাংক অপেক্ষা প্রায় 4 ডিগ্রী কম। যে অ্যালকোহলে অতি সামান্য পরিমাণ জল মিশ্রিত আছে তাহাতে

প্রয়োজনীয় পরিমাণ বেঞ্জিন যুক্ত করা হয় এবং এই মিশ্রণটিকে আংশিক পাতিত করা হয়। বেঞ্জিন, জল ও অ্যালকোহলের ত্রি-উপাদানিক স্থির-স্ফুটনাংক মিশ্রণটি সর্বপ্রথম নিষ্ক্রান্ত হয়; যদি কিছুমাত্রও বেঞ্জিন অতিরিক্ত থাকে তাহা হইলে উহার সহিত অ্যালকোহলের স্থির-স্ফুটনাংক মিশ্রণ (স্ফুটনাংক 68.1°C) অতঃপর নির্গত হয়; পাত্রে যে তরল অবশিষ্ট পড়িয়া থাকে তাহা নির্জল অ্যালকোহল। যেহেতু বেঞ্জিন ব্যবহারের মূল উদ্দেশ্য হইল জলের অন্তিম সামান্য উপস্থিতিও দূরীকরণ, সেইহেতু ইহাকে অনেক সময় জল-অপসারক ('entrainer' for water) বলা হয়। দ্রাবক উৎপাদন শিল্প ইদানীং এত উন্নত হইয়াছে যে, এই ধরণের অপসারক-সমন্বিত অ্যাজিওট্রোপিক পাতনক্রিয়া বিভিন্ন উদ্দেশ্যে প্রায়শঃই অবলম্বন করা হইয়া থাকে।

আংশিক মিশ্রণ-ক্ষম ও মিশ্রণ-অক্ষম তরলের পাতন (Distillation of Partially Miscible and Immiscible Liquids) : তাত্ত্বিক যুক্তির (যথা, দশা সূত্র) সাহায্যে সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে যে, স্থির তাপমাত্রায় দুইটি পৃথক তরল দশাবিশিষ্ট সিস্টেমের বাষ্পচাপ স্থির হইয়া থাকে। সুতরাং, আংশিক মিশ্রণক্ষম বা মিশ্রণ-অক্ষম দুইটি তরল ঘটিত এইরূপ সিস্টেমের স্ফুটনাংক স্থির হইবে এবং উহার মান বিশুদ্ধ উপাদানগুলির যে কোনটির স্ফুটনাংক অপেক্ষা কম হইবে। আবার, মিশ্রণ-অক্ষম তরল-জুটির ক্ষেত্রেও বাষ্প-দশার উপাদানিক গঠন স্থির হইয়া থাকে এবং উহাতে বর্তমান প্রতিটি উপাদানের আণবিক পরিমাণ মিশ্রণের স্ফুটনাংক তাপমাত্রায় নিজ নিজ বাষ্পচাপের সমানুপাতিক। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, অ্যানিলিন (স্ফুটনাংক 184.4°) ও জলের মিশ্রণ 100°C-এর কম তাপমাত্রায় ফুটিবে এবং যতক্ষণ অ্যানিলিন ও জল উভয়ই একত্রে উপস্থিত থাকিবে (মিশ্রণে জলীয় বাষ্প প্রবেশ করাইলে ইহা সম্ভবপর), ততক্ষণ নির্গত বাষ্পে এই উভয় পদার্থেরই অস্তিত্ব পাওয়া যাইবে এবং প্রত্যেক পদার্থের আণবিক পরিমাণ মিশ্রণটির স্ফুটনাংক তাপমাত্রায় উহার নিজস্ব আংশিক চাপের সমানুপাতিক হইবে। অনুরূপভাবে, বেঞ্জ্যালডিহাইড (স্ফুটনাংক 178°C) জলীয় বাষ্পের সংস্পর্শে উদ্বায়ী হইয়া থাকে এবং পাতিত তরলে শতকরা 32.4 ভাগ বেঞ্জ্যালডিহাইড থাকে।

পাতিত মিশ্রণে উভয় তরলের ওজনের অনুপাত সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। ধরা যাক, তরল-মিশ্রণের স্ফুটনাংক তাপমাত্রায় জলের আংশিক চাপ হইল P_1 এবং পাতিত বাষ্পের মোট আয়তন হইল V। তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে,

$$P_1V = n_1RT = \frac{g_1}{M_1} \times RT \quad \text{অর্থাৎ,} \quad P_1M_1 = g_1 \times \frac{RT}{V}$$

মিশ্রণের স্ফুটনাংক তাপমাত্রায় অপর উপাদানটি, অর্থাৎ অ্যানিলিনের বাষ্পচাপ যদি P_2 হয় তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে,

$$P_2V = n_2 RT = \frac{g_2}{M_2} \times RT \quad \text{অর্থাৎ,} \quad P_2M_2 = g_2 \times \frac{RT}{V}$$

উপরের সমীকরণ দুইটিতে M_1 ও M_2 হইল যথাক্রমে জল ও অ্যানিলিনের আণবিক ওজন এবং g_1 ও g_2 হইল পাতিত মিশ্রণে উহাদের ওজন।

সুতরাং, একটি সমীকরণকে অপরটির দ্বারা ভাগ করিলে আমরা পাই :

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{P_1M_1}{P_2M_2} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (11.16)$$

এই নিতান্তই সরল সম্পর্কটির তাৎপর্য বিশেষভাবে লক্ষণীয় ; ইহা হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যাইতেছে যে, পাতিত মিশ্রণে দুইটি পদার্থের ওজনের অনুপাত উহাদের নিজ নিজ আংশিক চাপ ও আণবিক ওজনের গুণফলের অনুপাতের সমান এবং ইহা পদার্থ দুইটির, অর্থাৎ জল ও মিশ্রণ-অক্ষম জৈব তরলের আনুপাতিক পরিমাণের উপর নির্ভরশীল নহে। সুতরাং উচ্চ স্ফুটনাংক, অর্থাৎ নিম্ন বাষ্প-চাপের প্রভাব উচ্চ আণবিক ওজনের প্রভাবের বিপরীতমুখী ক্রিয়া করে। অতএব, কোন পদার্থের জলীয় বাষ্পের সংস্পর্শে পাতিত হইবার মূল শর্ত হইতেছে এই যে, 100°C-এর নিকটবর্তী তাপমাত্রায় পদার্থটির বাষ্পচাপ যথেষ্ট অধিক হইতে হইবে। শিল্পক্ষেত্রে প্রায়শঃই বিভিন্ন পদার্থের উদ্বায়ী প্রকৃতি বৃদ্ধি করিবার জন্য উচ্চ চাপবিশিষ্ট জলীয় বাষ্প ব্যবহার করা হইয়া থাকে।

উদাহরণ 5. অ্যানিলিন ও জলের একটি মিশ্রণ 98·4°C তাপমাত্রায় ফোটে। পাতিত মিশ্রণে উপাদান দুইটির ওজনের অনুপাত গণনা কর।

তালিকা হইতে দেখা যায়, 98·4°C তাপমাত্রায় জলের বাষ্পচাপ হইল 717.6 মি. মি.। যেহেতু তরল-মিশ্রণটি 98.4°C তাপমাত্রায় ফুটে, অতএব এই তাপমাত্রায় উহার মোট বাষ্পচাপের মান 760 মি. মি. হইতে হইবে। সুতরাং, নির্গত বাষ্পে অ্যানিলিনের আংশিক চাপের মান হইবে (760−717.6) মি. মি.=42 4 মি, মি.।

এখন, অ্যানিলিন ও জলের আণবিক ওজন হইল যথাক্রমে 93 ও 18।

∴ 11.6 নং সমীকরণ অনুসারে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{\text{অ্যানিলিনের ওজন}}{\text{জলের ওজন}} = \frac{42\ 4 \times 93}{18 \times 717\ 6} = 0{\cdot}234\ ;$$

অর্থাৎ, পাতিত মিশ্রণে শতকরা প্রায় 23·4 ভাগ অ্যানিলিন থাকিবে। বাস্তব পরীক্ষালব্ধ মান অবশ্য ইহা অপেক্ষা সাধারণতঃ কিছু কম হইয়া থাকে, কারণ অ্যানিলিন মোটামুটিভাবে জলে যথেষ্ট দ্রবণীয় হওয়ার ফলে উহার বাষ্পচাপ কিছুটা কমিয়া যায়।

উল্লিখিত পদ্ধতিটির বিপরীত প্রক্রিয়া অবলম্বন করিয়া জলের সহিত মিশ্রণ-অক্ষম কোন তরলের আণবিক ওজন নির্ধারণ করা যাইতে পারে।

উদাহরণ 6. বাস্তব পরীক্ষায় দ্বারা লক্ষ্য করা যায় যে, নাইট্রোবেঞ্জিন ও জলের একটি মিশ্রণ 99°C তাপমাত্রায় ফোটে ; এই তাপমাত্রায় জলের বাষ্পচাপ হইল 733 মি. মি.। পাতিত মিশ্রণে 1 ভাগ নাইট্রোবেঞ্জিন ও 3·97 ভাগ জল থাকে। নাইট্রোবেঞ্জিনের আণবিক ওজন গণনা কর।

নাইট্রোবেঞ্জিনের আংশিক চাপ=760—733=27 মি, মি,।

সুতরাং, 11·6 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$\frac{g_1}{g_2}=\frac{P_1}{P_2}\times\frac{M_1}{M_2}$$

অর্থাৎ, $$\frac{1}{3\cdot 97}=\frac{27\times M_1}{733\times 18}$$

∴ $M_1=123$; ইহা নাইট্রোবেঞ্জিনের আণবিক ওজনের তত্ত্বীয় মানের সহিত যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ।

স্টীম পাতন (Steam Distillation) : জলের সহিত মিশ্রণ-অক্ষম জৈব তরল বিশুদ্ধীকরণে স্টীম পাতনক্রিয়ার ব্যবহার জৈব রসায়নাগারে বহুল প্রচলিত। এই প্রক্রিয়ার মূল নীতি উপরে আলোচনা করা হইয়াছে। পাতন-ফ্লাস্কে মিশ্রণ-অক্ষম দুইটি তরল, ধরা যাক—অ্যানিলিন ও জলের মিশ্রণ লইয়া উহাকে উত্তাপ প্রয়োগে ফুটানো হয়। মিশ্রণটির মধ্যে স্টীম চালনা করা হয় এবং পাতন-ফ্লাস্কটি যথারীতি শীতক (condenser) ও গ্রাহক পাত্রের (receiver) সহিত যুক্ত করা হয়। পাতিত তরলে জল ও অ্যানিলিন উভয়ই বর্তমান থাকে এবং পৃথগীকরণ ফানেল (seperating funnel) দ্বারা সহজেই উভয়কে পৃথগীকৃত করা যাইতে পারে।

E. তরলে কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতা
(Solubility of Solids in Liquids)

সাধারণ আলোচনা (General) : কোন নির্দিষ্ট তরলে বিভিন্ন কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতার মধ্যে যথেষ্ট পার্থক্য থাকিতে পারে ; কোন কোন পদার্থ অতি স্বল্প দ্রবণীয়, আবার কোন কোন পদার্থের দ্রাব্যতা অত্যধিক। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, এই পৃথিবীতে বহু বিভিন্নরূপে যেখানে যত জল আছে তাহাতে সামান্য এক গ্রামও মারকিউরিক সালফাইড দ্রবীভূত হয় না, অথচ যে-কোন ওজন-পরিমাণ পটাসিয়াম আয়োডাইড তাহার নিজের অপেক্ষাও কম ওজনের জলে দ্রবীভূত হয়। সাধারণতঃ লক্ষ্য করা যায় যে, অজৈব লবণসমূহ জৈব দ্রাবকে অতি স্বল্প মাত্রায় দ্রবীভূত হয় এবং অনুরূপভাবে, জৈব কঠিন পদার্থ সমূহেরও জলে দ্রাব্যতা অতি সামান্য। সুতরাং, দ্রাব্যতা মুখ্যতঃ কঠিন পদার্থ ও দ্রাবকের প্রকৃতি এবং তাপমাত্রার উপরে নির্ভরশীল। কোন নির্দিষ্ট তরলে কোন নির্দিষ্ট কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতার মান কত হইবে, কোনো তত্ত্বের সাহায্যেই তাহার পূর্বাভাস দেওয়া সম্ভব নহে। অবশ্য একটি সাধারণ নীতি প্রায়শঃই লক্ষ্য করা যায় যে, অনুরূপ গঠনবিশিষ্ট দুইটি পদার্থ পরস্পরের মধ্যে দ্রবীভূত হইয়া থাকে। উহার বহু ব্যতিক্রম পরিলক্ষিত

হয়। যথা—সরল গঠনের জৈব হাইড্রক্সি যৌগসমূহ জলে মোটামুটি সমধিক মাত্রায় দ্রবীভূত হয়, কিন্তু ভারী ধাতুর হাইড্রক্সাইডসমূহ জলে অদ্রবণীয়।

কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় 100 গ্রাম কোন তরলে কোন কঠিন পদার্থের যে ওজন-পরিমাণ দ্রবীভূত হইলে সম্পৃক্ত দ্রবণ উৎপন্ন হয়, তাহাকে সেই তাপমাত্রায় ঐ তরলে সেই নির্দিষ্ট পদার্থটির **দ্রাব্যতা** (solubility) বলা হয়। কিন্তু ভৌত-রাসায়নিক আলোচনাদিতে দ্রাব্যতার মান মোলারিটি, মোলালিটি বা মোল-ভগ্নাংশে প্রকাশ করাই অধিকতর সুবিধাজনক (২২০ পৃষ্ঠা)।

আপাতদৃষ্টিতে ইহা কিছুটা বিস্ময়কর মনে হইতে পারে যে, কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতা উহার চূর্ণিত অবস্থার প্রকারভেদের উপর আংশিকভাবে নির্ভরশীল। সাধারণ জিপসাম জলে দ্রবীভূত করিলে 25°C তাপমাত্রায় প্রতি লিটার জলে 2.089 গ্রাম-পরিমাণ $CaSO_4$ দ্রবীভূত হয়; পক্ষান্তরে, জিপসামের অতি সূক্ষ্ম চূর্ণের ক্ষেত্রে প্রতি লিটার জলে 2.552 গ্রাম-পরিমাণ পর্যন্ত $CaSO_4$ দ্রবীভূত হইতে পারে। মাত্রিক বিশ্লেষণ পদ্ধতিতে এই তথ্যের একটি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা আছে। কোন অধঃক্ষেপ, ধরা যাক—বেরিয়াম সালফেট, প্রথম গঠিত হওয়ার সময় এত সূক্ষ্ম কণিকার আকারে থাকে যে উহা ফিলটার কাগজ দ্বারা ছাঁকিয়া লওয়া যায় না, কিন্তু স্ফুটনাংকের কাছাকাছি তাপ-মাত্রায় জলীয় মিশ্রণটি কয়েক মিনিট উত্তপ্ত করিলে অধঃক্ষেপটি ফিলটার কাগজ দ্বারা আটকানো যাইতে পারে। উল্লিখিত তথ্যটিকে এইভাবে ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে যে, স্থূল কণা অপেক্ষা সূক্ষ্ম কণা অধিকতর দ্রবণীয় বলিয়া উহারা দ্রবীভূত হইয়া স্থূল কণার উপরে অধঃক্ষিপ্ত হয় এবং তাহার ফলে সূক্ষ্মকণাগুলি বিনষ্ট হয় ও অপেক্ষাকৃত স্থূল কণাগুলির আকার ধীরে ধীরে বৃদ্ধি পাইয়া উহারা অবশেষে এত স্থূল হইয়া পড়ে যে ফিল্টার কাগজ উহাদের ধরিয়া রাখিতে পারে। দ্রবণটিকে উত্তপ্ত করিলে উল্লিখিত পরিবর্তনটি ত্বরান্বিত হয় মাত্র। এই ঘটনাটি অনেকটা ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র বৃষ্টির ফোঁটা লোপ পাইয়া অপেক্ষাকৃত বড় বড় ফোঁটা উৎপন্ন হওয়ার অনুরূপ।

তাপমাত্রার সহিত দ্রাব্যতার পরিবর্তন (Variation of Solubility with Temperature): 65 নং চিত্রে কয়েকটি কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতা-রেখা প্রদর্শিত হইয়াছে; ইহাতে তাপমাত্রাকে ভুজ (abscissa) ও দ্রাব্যতাকে কোটি (ordinate) হিসাবে বিন্দুপাত করা হইয়াছে। KNO_3, KCl, ইত্যাদি লবণের দ্রাব্যতা-রেখা লক্ষ্য করিলে বুঝা যাইবে যে, **তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে অধিকাংশ কঠিন পদার্থেরই দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায়।** সাধারণ লবণের (NaCl) দ্রাব্যতা-রেখার প্রকৃতি অত্যন্ত কৌতূহলজনক, কারণ উহা তাপমাত্রা-অক্ষের প্রায় সমান্তরাল, অর্থাৎ তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে উহার দ্রাব্যতা অতি স্বল্পই বৃদ্ধি পায়। অবশ্য, কোন কোন লবণ, বিশেষতঃ ক্যালসিয়ামের কয়েকটি যৌগ, যথা—$Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, Ca-অ্যাসিটেট, Ca-বিউটিরেট, সেরাস্ সালফেট [$Ce_2(SO_4)_3$] ইত্যাদির **দ্রাব্যতা তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে হ্রাস পাইয়া থাকে** (দ্রাব্যতা সংক্রান্ত তথ্যাদি হইতে দ্রবণ-তাপ গণনার জন্য ১৬৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

উপরে যে সকল দ্রাব্যতা-রেখার উল্লেখ করা হইয়াছে উহারা সকলেই প্রায় ঋজু রেখা, কিন্তু অ্যামোনিয়াম নাইট্রেট, সোডিয়াম সালফেট ইত্যাদি কিছু কিছু লবণের

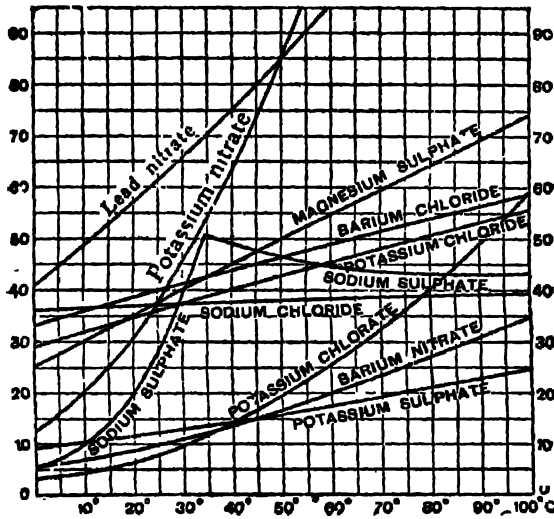



Fig. 65—কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতা রেখা।

ক্ষেত্রে দ্রাব্যতা-রেখা সহসা দিক পরিবর্তন করে। 65 নং চিত্র হইতে লক্ষ্য করা যায় যে, 33°C তাপমাত্রা পর্যন্ত সোডিয়াম সালফেটের দ্রাব্যতা-রেখাটি মসৃণ, প্রায় ঋজু ধরণের; কিন্তু এই তাপমাত্রার ঊর্ধে দ্রাব্যতা-রেখাটির দিক সহসা অতি মাত্রায় পরিবর্তিত হয়। এই অস্বাভাবিক আচরণ এইভাবে ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে যে, দ্রাব্যতা-রেখার প্রথম অংশটি সোডিয়াম-সালফেট দ্রবণ এবং কঠিন সোদক সোডিয়াম সালফেটের ($Na_2SO_4.10H_2O$) সাম্যাবস্থার পরিচায়ক; পরবর্তী অংশটি প্রকৃতপক্ষে অনার্দ্র সোডিয়াম সালফেটের দ্রাব্যতা-রেখা। যে বিন্দুতে দ্রাব্যতা-রেখার সহসা দিক পরিবর্তন ঘটে তাহা আসলে উল্লিখিত রেখা দুইটির ছেদবিন্দু। সুতরাং, 33°C তাপমাত্রাটি প্রকৃতপক্ষে সোদক ও নির্জল সোডিয়াম সালফেটের পারস্পরিক রূপান্তরী তাপমাত্রা।

দুইটি তরলের মধ্যে কঠিন পদার্থের বণ্টন (Distribution of a Solid between Two Liquids) : ধরা যাক, অক্সালিক অ্যাসিডের একটি লঘু জলীয় দ্রবণে কিছু পরিমাণ ইথার যুক্ত করা হইল এবং ভাল করিয়া ঝাঁকানোর পর স্থির ভাবে রাখিয়া দেওয়া হইল। এখন পরস্পর মিশ্রণ-অক্ষম দুইটি স্তর পৃথগীকৃত হইবে, যাহাদের উপরেরটি অবশ্যই ইথার স্তর। এখন, অক্সালিক অ্যাসিড ইথার ও জল উভয়তেই দ্রবণীয় বলিয়া উহা অবশ্যই উভয় স্তরেই বর্তমান থাকিবে, অর্থাৎ অক্সালিক

অ্যাসিড স্তর দুইটির মধ্যে বণ্টিত হইবে। যে সকল ক্ষেত্রে কোন একটি দ্রাব্য পদার্থ পরস্পর মিশ্রণ-অক্ষম দুইটি দ্রাবকের উভয়তেই অল্পাধিক মাত্রায় দ্রবীভূত হইতে পারে, সেই ধরণের সকল ক্ষেত্রের দ্রাবক মিশ্রণের সহিত দ্রাব্য পদার্থটি ঝাঁকাইলে উল্লিখিতরূপ বন্টন ঘটিয়া থাকে, যথা জল ও ক্লোরোফর্মে আয়োডিন, জল ও ইথারে অ্যাসেটিক অ্যাসিড, ইত্যাদি। বিজ্ঞানী নার্ণ্স্ট (Nernst) বণ্টন সংক্রান্ত বিভিন্ন পরীক্ষালব্ধ ফলাফল নিম্নোক্ত সূত্রের আকারে প্রকাশ করেন। কোন নির্দিষ্ট দ্রাব্য পদার্থ দুইটি মিশ্রণ-অক্ষম তরলের উভয়েতেই অল্পাধিক পরিমাণে দ্রবণীয় হইলে উহা তরল দুইটিতে এমনভাবে বণ্টিত হয়, **যাহাতে তরল দশা দুইটিতে দ্রাব্যটির গাঢ়তার অনুপাত সর্বদা অপরিবর্তিত ধ্রুবক হইয়া থাকে, যাহার মান দ্রাব্য বা দ্রাবকের পরিমাণের উপর কিছুমাত্র নির্ভর করে না.** গাণিতিক ভাষায় বলা যাইতে পারে,

$$\text{নার্নস্ট বণ্টন সূত্র : } \frac{C_1}{C_2} = K \qquad (11.17)$$

এই সমীকরণে C_1 ও C_2 হইল তরল দশা দুইটিতে দ্রাব্য পদার্থটির গাঢ়তা এবং K হইল একটি ধ্রুবক, যাহাকে বলা হয় **বণ্টন-গুণাংক** (Distribution Co-efficient or Partition Co-efficient)। **এই সূত্রটি নার্ণ্স্ট-এর বণ্টন সূত্র** (Nernst's Distribution Law or Partition Law) নামে পরিচিত এবং গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হেন্‌রি সূত্রটি ইহারই একটি বিশেষ রূপ। এই সূত্রটি কেবল সেই সকল ক্ষেত্রেই পুরোপুরি সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে, যে ক্ষেত্রে দ্রাব্য ও দ্রাবকের মধ্যে কোনরূপ সংযোজন, বিয়োজন বা রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে না।

দ্রাব্য পদার্থের বণ্টন (বণ্টন-সূত্র)

18°C তাপমাত্রায় জল ও কার্বন ডাই-সালফাইডের মধ্যে আয়োডিন			20°C তাপমাত্রায় জল ও বেঞ্জিনের মধ্যে বেঞ্জয়িক অ্যাসিড			
10 সি.সি জলে আয়োডিনের গ্রাম-পরিমাণ (C_2)	10 সি.সি. CS_2 তে আয়োডিনের গ্রাম-পরিমাণ (C_1)	$K=\frac{C_1}{C_2}$	জলে গাঢ়তা (C_1)	বেঞ্জিনে গাঢ়তা (C_2)	C_2/C_1	$K=\sqrt{C_2}/C_1$
0.0041	1.74	420	0.0075	0.0084	1.12	12.3
0.0032	1.29	400	0 0125	0.”329	1.92	12.4
0.(016	0.66	410	0.0210	0.0651	3.10	12.2
0.0010	0.41	410	0.0327	0.1650	5.05	12.4

নার্ণ্স্ট সূত্রটির সত্যতা বহু বিভিন্ন ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষাদির দ্বারা প্রতিপন্ন করা

হইয়াছে এবং লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, হেনরি সূত্রের ন্যায় ইহাও কেবলমাত্র মোটামুটি-ভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে। কার্বন ডাইসালফাইড ও জলের মধ্যে আয়োডিনের বণ্টন সংক্রান্ত তথ্যাদি উপরে তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে; এই তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, $C_1 : C_2$ অনুপাতটির মান মোটামুটিভাবে স্থির অপরিবর্তিত থাকে।

তরল দুইটিতে দ্রাব্য পদার্থটির আণবিক ওজন যদি সমান না হয়, অর্থাৎ কোন একটি তরলে যদি আণবিক সংযোজন-ক্রিয়া (molecular association) ঘটে, তাহা হইলে সেই সকল ক্ষেত্রে এই সরল সূত্রটি প্রযোজ্য হয় না। দ্বিতীয় দ্রাবকটিতে দ্রাব্য পদার্থের আণবিক গঠনের জটিলতা যদি n গুণ বৃদ্ধি পায়, তাহা হইলে ভর-ক্রিয়া সূত্রের সাহায্যে দেখানো যাইতে পারে যে, এই ক্ষেত্রে নার্ণ্স্ট সূত্রটি এইরূপ দাঁড়াইবে : $C_1 : \sqrt[n]{C_2} = K$। তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, বেঞ্জিন ও জলের মধ্যে বেঞ্জয়িক অ্যাসিডের বণ্টনের ক্ষেত্রে $C_1 : \sqrt{C_2}$ অনুপাতটির মান ধ্রুবক হইয়া থাকে; ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে, বেঞ্জিন দ্রাবকে বেঞ্জয়িক অ্যাসিড দ্বি-অণু(দ্বাণুক) (dimer) রূপে থাকে।

কোন নির্দিষ্ট দ্রবণ হইতে অপর কোন দ্রাবক দ্বারা কত পরিমাণ দ্রাব্য পদার্থ নিষ্কাশিত করা যাইতে পারে তাহা উল্লিখিত সমীকরণগুলি দ্বারা সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নে এই ধরণের একটি সহজ উদাহরণ আলোচনা করা হইয়াছে।

উদাহরণ 7. জল ও ইথারের মধ্যে সাক্সিনিক অ্যাসিডের বণ্টন-ধ্রুবকের মান হইল 5.5 ; সাক্সিনিক অ্যাসিডের 100 সি. সি. নর্মাল জলীয় দ্রবণ 50 সি. সি ইথারের সহিত ঝাঁকানো হইল। ইথার ও জলীয় স্তরে সাক্সিনিক অ্যাসিডের গাঢ়তা নির্ণয় কর।

100 সি সি (N) সাক্সিনিক অ্যাসিড দ্রবণে 5·9 গ্রাম অ্যাসিড আছে।

ধরা যাক, x গ্রাম অ্যাসিড ইথার স্তরে দ্রবীভূত হইয়াছে।

. ইথার স্তরের গাঢ়তা $=(x/50)\times 1000$ গ্রাম/লিটার $=20x$

∴ জলীয় স্তরের গাঢ়তা $=(5.9-x)\times 10$ গ্রাম/লিটার

$$\frac{C_{\text{জল}}}{C_{\text{ইথার}}}=\frac{(5{\cdot}9-x)\times 10}{20x}=5{\cdot}5\text{ ; অর্থাৎ, } x=0{\cdot}49$$

∴ ইথার স্তরের গাঢ়তা $=0{\cdot}49\times 20=9{\cdot}8$ গ্রাম/লিটার

∴ জলীয় স্তরের গাঢ়তা $=5{\cdot}41\times 10=54{\cdot}1$ গ্রাম/লিটার

তত্ত্বীয় বিচারে প্রমাণ করা যাইতে পারে যে, কোন পদার্থের বণ্টন-গুণাংকের মান দ্রাবক দুইটিতে দ্রাব্য পদার্থটির দ্রাব্যতার অনুপাতের সমান হইয়া থাকে। সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$K=\frac{C_1}{C_2}=\frac{s_1}{s_2} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (11.18)$$

এই সমীকরণে s_1 ও s_2 হইল মিশ্রণ-অক্ষম তরল দুইটিতে দ্রাব্য পদার্থটির দ্রাব্যতা।

এই সমীকরণটির সাহায্যে দ্রাব্যতা সম্পর্কিত তথ্যাদি হইতে বণ্টন-গুণাংকের মান, অথবা বণ্টন সংক্রান্ত পরীক্ষার ফলাফল হইতে দ্রাব্যতার মান গণনা করা যাইতে পারে।

ঘর্ষণরোধী তৈল (lubricating oil) বিশুদ্ধীকরণের আধুনিক পদ্ধতিতে তরল—তরল সাম্যাবস্থা ঘটিত নীতি অতি চমৎপ্রদভাবে প্রয়োগ করা হইয়াছে। অশোধিত ঘর্ষণরোধী তৈলে জটিল অ্যারোমেটিক প্রকৃতির অনেক অবাঞ্ছিত অবিশুদ্ধি থাকে। ইহারা অতি সহজেই জারিত হইয়া অ্যাসিড উৎপন্ন করে যাহা ইঞ্জিনকে ক্ষয় করে। এই অবিশুদ্ধিগুলি ঘর্ষণরোধী তৈল অপেক্ষা অন্যান্য বিভিন্ন দ্রাবকে অধিকতর দ্রবণীয় হইয়া থাকে এবং শিল্পক্ষেত্রে তরল সালফার ডাইঅক্সাইড (কোন কোন সময় বেঞ্জিনের সহিত মিশ্রিত অবস্থায়) দ্বারা এই অবিশুদ্ধিসমূহ নিষ্কাশিত করা হয়। তরল-তরল নিষ্কাশন পদ্ধতির প্রয়োগের কিছুটা ভিন্ন ধরণের আর একটি উদাহরণ এখানে উল্লেখ করা যাইতে পারে। সাধারণ অবিশুদ্ধ গাঢ়বর্ণ রোসিনের (rosin) বেঞ্জিন বা টার্পেনটাইন দ্রবণ হইতে ফারফিউরাল দ্রাবক দ্বারা বর্ণ-উৎপাদক উপাদানটি নিষ্কাশিত করিয়া হালকা রঙের যথেষ্ট বিশুদ্ধতর রোজিন তৈয়ারী করা হয়।

$KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$ সাম্যাবস্থার প্রকৃতি নির্ধারণে বণ্টন পরীক্ষার প্রয়োগ ২৭ অধ্যায়ে আলোচিত হইয়াছে।

উদাহরণ ৪. V_1 লিটার দ্রবণে যদি m_0 গ্রাম কোন দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত থাকে এবং দ্রবণটিকে যদি প্রতিবার V_2 লিটার আয়তন কোন মিশ্রণ-অক্ষম দ্রাবক দ্বারা নিষ্কাশিত করা হয়, তাহা হইলে n বার নিষ্কাশনের পর দ্রবণে কত পরিমাণ দ্রাব্য অবশিষ্ট থাকিবে গণনা কর (বণ্টন-গুণাংক, $K = C_2/C_1$)।

ধরা যাক, প্রথমবার নিষ্কাশনের পর m_1 পরিমাণ দ্রাব্য দ্রবণে অবশিষ্ট থাকে। তাহা হইলে প্রথম স্তরের গাঢ়ত্ব হইবে m_1/V_1 এবং দ্বিতীয় স্তরের গাঢ়ত্ব হইবে $(m_0 - m_1)/V_2$। সুতরাং, নার্ণস্ট-সূত্র অনুযায়ী লেখা যাইতে পারে:

$$\frac{(m_0 - m_1)/V_2}{m_1/V_1} = K \text{ ; অর্থাৎ, } m_1 = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)$$

এখন, ধরা যাক, দ্বিতীয় নিষ্কাশনের পর m_2 পরিমাণ দ্রাব্য দ্রবণে অবশিষ্ট থাকে। m_1 ও m_2-এর পারস্পরিক সম্পর্ক m_0 ও m_1-এর সম্পর্কের অনুরূপ হইতে হইবে। সুতরাং,

$$m_2 = m_1 \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right) = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^2$$

অনুরূপভাবে, n-তম নিষ্কাশনের পর দ্রবণে যদি m_n পরিমাণ দ্রাব্য অবশিষ্ট থাকে তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad (11{\cdot}19)$$

ইহাই আমাদের অভীপ্সিত সমীকরণ।

একাধিক নিষ্কাশন বনাম একক নিষ্কাশন (Multiple Extraction *versus* Single Extraction): ধরা যাক, অক্সালিক অ্যাসিডের একটি জলীয়

দ্রবণকে প্রতিবার 50 সি. সি. ইথার দ্বারা পরপর দুইবার নিষ্কাশন করা হইল এবং ধরা যাক, মোট ঐ একই পরিমাণ, অর্থাৎ 100 সি. সি. ইথার একসঙ্গে ব্যবহার করিয়া একবার মাত্র নিষ্কাশন করা হইল; নিষ্কাশনের পরিমাণ দুইক্ষেত্রে সমান হইবে না। যে ক্ষেত্রে ইথারের মোট পরিমাণ দুই ভাগে অল্প অল্প করিয়া ব্যবহার করা হইয়াছে সেই ক্ষেত্রে নিষ্কাশনের মাত্রা অধিক হইবে। নার্নস্ট্ বণ্টন সূত্র ব্যবহার করিয়া, অথবা সাধারণভাবে 11.19 নং সমীকরণ ব্যবহার করিয়া উল্লিখিত সিদ্ধান্তটি নিম্নলিখিতভাবে অতি সহজেই প্রমাণ করা যাইতে পারে। লব ও হরকে V_1 দ্বারা ভাগ করিলে ও V_2 এর জায়গায় V/n বসাইলে আমরা পাই :

$$m_n=m_o\left(\frac{1}{1+K\ V_2/V_1}\right)^n; \qquad \therefore\ m_n=m_o\left(\frac{1}{1+K(V/V_1)(1/n)}\right)^n$$

V হইল নিষ্কাশক তরলের সমগ্র মান। একক নিষ্কাশনকালে সমগ্র তরল একসঙ্গে ব্যবহার করা হয়; সুতরাং, $V_2=V$, $n=1$ এবং $m_n=m_1$।

$$\therefore\quad m_1=m_o\,\frac{1}{1+K(V/V_1)}$$

$$\therefore\quad \frac{m_1}{m_n}=\frac{[1+K(V/V_1)(1/n)]^n}{1+K(V/V_1)}=\frac{1+K(V/V_1)+\text{অন্যান্য ধনাত্মক পদ}}{1+K(V/V_1)}>1 \qquad (11.20)$$

দ্বিপদ উপপাদ্যের (Binomial Theorem) সাহায্যে লব অংশটিকে বিস্তৃত করিলে লক্ষ্য করা যায় যে, m_1/m_n অনুপাতটির মান সর্বদা একক অপেক্ষা অধিক, অর্থাৎ একক নিষ্কাশনের পর অপেক্ষাকৃত অধিক পরিমাণ দ্রাব্য পদার্থ দ্রবণে অবশিষ্ট থাকে।

F. কঠিন দ্রবণ (Solid Solution)

একাধিক কঠিন পদার্থের সমসত্ত্ব মিশ্রণকে কঠিন দ্রবণ বলা হয়। ধাতুসংকরের ক্ষেত্রে এইরূপ কঠিন দ্রবণ প্রায়শঃই লক্ষ্য করা যায়। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, গোল্ড ও সিলভার পরস্পর যে-কোন অনুপাতে ধাতুসংকর গঠন করে, যাহা প্রকৃতপক্ষে গোল্ড ও সিলভারের দুইটি রাসায়নিক যৌগের পারস্পরিক কঠিন দ্রবণ। অনুরূপভাবে, ব্রাস ধাতুসংকরটি কপার ও জিংকের একটি কঠিন দ্রবণ। প্রকৃতপক্ষে, প্রায় সকল ধাতুসংকরই হয় একটি কঠিন দ্রবণ, নয় দুই বা ততোধিক ধাতু কিংবা ধাতব যৌগের কঠিন দ্রবণের মিশ্রণ। শেষোক্ত ক্ষেত্রে, ধাতুসংকরটির উপরিগাত্রটি ঘষিলে বা ভাঙিলে অনুবীক্ষণ যন্ত্রের নীচে উহা যে অসমসত্ত্ব, তাহা দেখা যায়।

প্রশ্নমালা

1. কোন গ্যাসের দ্রাব্যতা উহার তাপমাত্রা ও চাপের উপর কিরূপে নির্ভরশীল হইয়া থাকে? হেনরি সূত্রের বিভিন্ন রূপগুলি বিবৃত কর এবং উহার প্রয়োগের সীমাবদ্ধতা সম্পর্কে আলোচনা কর।

2. (ক) কর্পূর বায়ুতে উবিয়া যাইলে এই বায়ুকে, কিম্বা (খ) ধোঁয়াকে, গ্যাসের মধ্যে কঠিনের দ্রবণ বা সংমিশ্রণ বলা সঙ্গত হইবে কি ? আলোচনা কর।

3. নিম্নলিখিত বিষয়গুলি ব্যাখ্যা কর :—(ক) কঠিন দ্রবণ, (খ) সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা, (গ) বন্টন-গুণাংক, (ঘ) স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক যৌগ নহে, (ঙ) স্টীম-পাতন, (চ) স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ বা অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ, এবং (ছ) আংশিক চাপ।

একাধিক আদর্শ গ্যাসের মিশ্রণের গড় আণবিক ওজন যদি M হয় তাহা হইলে প্রমাণ কর যে, $PV = (g/M)RT$ (ডালটন সূত্রটি প্রয়োগ কর)।

4. কোন দ্বি-উপাদানিক তরল-মিশ্রণের উপাদানগুলিকে পৃথগীকৃত করিতে তুমি যে সকল বিভিন্ন পদ্ধতি অবলম্বন করিবে তাহাদের সম্বন্ধে বিশদভাবে আলোচনা কর। এই পদ্ধতিসমূহের সীমাবদ্ধতা বর্ণনা কর। প্রয়োজনীয় যন্ত্রপাতির চিত্র অঙ্কন কর এবং উপযুক্ত উদাহরণ সহযোগে বিষয়টি বুঝাও।

5. যে জলে নাইট্রোজেন দ্রবীভূত আছে, তাহাকে উত্তপ্ত করিলে দ্রবীভূত গ্যাসটি সম্পূর্ণরূপে বিমুক্ত হয়। জলে HCl গ্যাস দ্রবীভূত করিয়া অতঃপর এই দ্রবণকে ফুটাইলে সম্পূর্ণ ভিন্ন ঘটনা ঘটে। শেষোক্ত ক্ষেত্রে কি ঘটে তাহা বিশদ-আলোচনা কর।

6. নিম্নলিখিত দ্রবণগুলির গাঢ়তা (ক) মোলারিটি ও নর্মালিটি, (খ) মোলালিটি (গ) মোল-ভগ্নাংশ এবং (ঘ) শতকরা ওজন-পরিমাণ এককে প্রকাশ কর :—

(i) 4·38 গ্রাম $CaCl_2$ 1 12 ঘনত্ববিশিষ্ট 52.3 সি.সি. আয়তন দ্রবণে বর্তমান আছে ; (ii) 50 সি.সি. অ্যালকোহল (ঘনত্ব=0.8) ও 50 সি. সি জলের মিশ্রণ; মিশ্রণের মোট আয়তন=92 সি.সি.।

[(i) 0 7546 মোলার ; 1.5092 নর্মাল ; 0.728 মোলাল ; ক্যালসিয়াম ক্লোরাইডের মোল-ভগ্নাংশ 0.0129 ; (ii) অ্যালকোহলের গাঢ়তা=9 43 মোলার, 17.4 মোলাল, এবং 0 238 মোল-ভগ্নাংশ]।

7. জলের একটি নমুনায় শতকরা 1 ভাগ ওজন-পরিমাণ ভারী জল (heavy water) (D_2O) আছে। উহাতে ভারী জলের শতকরা মোল পরিমাণ গণনা কর।

[0.901 মোল %]

8. দশ গ্রাম বেঞ্জিনের সহিত 96 গ্রাম টলুইন মিশ্রিত করা হইল এবং প্রাপ্ত মিশ্রণটি জলের তুলনায় 0 870 গুণ অধিক ভারী লক্ষ্য করা গেল। বেঞ্জিন ও টলুইনের গাঢ়তা মোলারিটি ও শতকরা মোল পরিমাণ এককে গণনা কর।

[বেঞ্জিন :—1.055 মোল/লিটার, 10.94 ; টলুইন :—8.61 মোল/লিটার, 89 06]

9. 27°C তাপমাত্রায় এক গ্রাম পরিমাণ তড়িৎ-বিশ্লেষণ-জাত গ্যাসের (electrolytic gas) আয়তন হইল 1 লিটার। হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের আংশিক চাপ গণনা কর। [1.37 বায়ুচাপ : 0.68 বায়ুচাপ]

10. 1 গ্রাম অক্সিজেন, 1 গ্রাম হাইড্রোজেন ও 1 গ্রাম মিথেন একটি পাত্রে মিশ্রিত করা হইল, 0°C তাপমাত্রায় মিশ্রণটির মোট চাপ হইল 1 বায়ুচাপ। মোল-ভগ্নাংশ, আংশিক চাপ ও মোল/লিটার এককে প্রত্যেকটি গ্যাসীয় উপাদানের গাঢ়তা নির্ণয় কর।

[$x = p = 0.053$, 0.842 ও 01·05 ; $c = 0.00236$, 0.376 ও 0.004685 মোল/লিটার]

11. বায়ুতে শতকরা 20 ভাগ অক্সিজেন ও 80 ভাগ নাইট্রোজেন আছে। (i) প্রতিটি গ্যাসীয় উপাদানের শতকরা ওজন-পরিমাণ, (ii) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় দশ গ্রাম বায়ুর আয়তন এবং (iii) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় মোল/লিটার এককে বায়ুর ঘনত্ব গণনা কর।

12. স্টীম-পাতন পদ্ধতির মূল নীতিটি ব্যাখ্যা কর।

জল ও নাইট্রোবেঞ্জিনের একটি মিশ্রণে স্টীম চালনা করিয়া উহাকে একক বায়ু-চাপে পাতিত করা হইল। পাতিত মিশ্রণে নাইট্রোবেঞ্জিনের শতকরা ওজন-পরিমাণ গণনা কর। 100°C তাপমাত্রায় জল ও নাইট্রোবেঞ্জিনের বাষ্পচাপ যথাক্রমে 760 মি.মি. ও 20.8 মি.মি. এবং প্রতি ডিগ্রীর জন্য উহাদের বাষ্পচাপের পরিবর্তন ঘটে শতকরা যথাক্রমে 4.47 ও 5.20 ভাগ।

[p_1=20.16 মি. মি. ; p_2=739 84 মি. মি ; w_1/w_2= 0.1863, 15.7%]

13. জল ও CS_2-এর মধ্যে আয়োডিনের বণ্টন-গুণাংক হইল 0.0017। প্রতি 100 সি. সি. দ্রবণে 0.1 গ্রাম আয়োডিন বিশিষ্ট একটি জলীয় দ্রবণ CS_2-এর সহিত ঝাঁকানো হইল। (ক) এক লিটার জলীয় দ্রবণ 50 সি. সি. CS_2-এর সহিত ঝাঁকাইলে এবং (খ) এক লিটার জলীয় দ্রবণ প্রতিবার 10 সি. সি. CS_2-এর সহিত পর পর পাঁচবার ঝাঁকাইলে জলীয় দ্রবণের গাঢ়ত্ব কত হইবে গণনা কর।

[0.0329 গ্রাম/লিটার , 6.479×10^{-5} গ্রাম/লিটার]

14. দুইটি মিশ্রণ-অক্ষম দ্রাবকে কোন দ্রাব্য পদার্থের বণ্টন-সূত্রটি ব্যাখ্যা কর। তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা সম্পর্কিত হেন্‌রি সূত্রটির সহিত ইহার সম্পর্ক দেখাও।

100 সি. সি. জলে 5 গ্রাম সাক্সিনিক অ্যাসিড দ্রবীভূত করিলে 50 সি সি. ইথার দ্বারা এই দ্রবণ হইতে কত পরিমাণ অ্যাসিড নিষ্কাশিত হইবে ? জল-ইথারের মধ্যে সাক্সিনিক অ্যাসিডের বণ্টন-গুণাংকের মান হইল 5·5। [0.417 গ্রাম]

15. ক্লোরোফর্ম ও জলের মধ্যে কোন একটি পদার্থের বণ্টন-গুণাংকের আনুমানিক মান হইল 5 : 1। 100 সি. সি. ক্লোরোফর্ম দ্বারা নিষ্কাশন-ক্রিয়া করা হইলে 100 সি. সি. জলীয় দ্রবণ হইতে পদার্থটির যে যে পরিমাণ নিষ্কাশিত হইবে তাহাদের অনুপাত গণনা কর—(ক) ক্লোরোফর্মের সমগ্র পরিমাণ ব্যবহার করা হইল, এবং (খ) 100 সি. সি. ক্লোরোফর্ম প্রতিবারে 50 সি. সি. করিয়া দুই বারে ব্যবহার করা হইল। [5 ; 5.51]

16. 7 নং উদাহরণে প্রাপ্ত সমীকরণটির সাহায্যে প্রমাণ কর যে, সম আয়তন দ্রাবক ব্যবহার করিয়া দুইবার নিষ্কাশন করিলে নিষ্কাশিত পদার্থের পরিমাণ সমগ্র দ্রাবক একসঙ্গে ব্যবহার করিয়া একক নিষ্কাশনে পদার্থের পরিমাণ অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে।

17. কোন দ্রবণকে মিশ্রণ-অক্ষম কোন দ্রাবক দ্বারা বারবার নিষ্কাশন করিলে এবং প্রতিবার নিষ্কাশনে সম আয়তন দ্রাবক ব্যবহার করিলে দেখাও যে, অবশিষ্ট গাঢ়তার লগারিদম মান এবং নিষ্কাশন-সংখ্যার পারস্পরিক সম্পর্কের লেখ-চিত্রটি সরলরেখা হইবে।

[আভাস :—11. 19 নং সমীকরণটির উভয় পার্শ্বের লগারিদম লও]

দ্বাদশ অধ্যায়

লঘু দ্রবণের ভৌত রসায়ন (I)

(Physical Chemistry of Dilute Solution)

সমাবর্তী ধর্মাবলী : I. অভিস্রাবীয় চাপ (Osmotic Pressure)

অভিস্রাবণ (Osmosis) : দ্রবণ মাত্রেরই অভিস্রাবণ নামে একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ ভৌত-রাসায়নিক ধর্ম লক্ষ্য করা যায়। ধরা যাক, কোন দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবকের মধ্যে এমন একটি পর্দা স্থাপন করা হইল যাহার মধ্য দিয়া দ্রাব্য পদার্থটির অণু চলাচল করিতে পারে না, কিন্তু দ্রাবকটির অণুসমূহ অবাধে যাতায়াত করিতে সক্ষম। এই ধরণের যে-সকল পর্দার মধ্য দিয়া দ্রাবকসমূহ অবাধে উভয়পার্শ্বে চলাচল করিতে পারে, কিন্তু দ্রাব্য পদার্থের পক্ষে অনুরূপ চলাচল সম্পূর্ণ অসম্ভব, তাহাদের বলা হয় **আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা** (semipermeable membrane)। এই ধরণের পর্দার উদাহরণ হইল মাছের স্থলী (bladder), ডিমের খোলার ভিতরের পাতলা আবরণ, সেলোফেন কাগজ, পার্চমেণ্ট, কলোডিয়ন, বিভিন্ন অজৈব পদার্থের জেলি-আকারের অধঃক্ষেপ (যেমন, কপার ফেরোসায়ানাইড, ক্যালসিয়াম ফসফেট, কপার সিলিকেট, ইত্যাদি) এবং জীব-দেহগত অন্যান্য বহুবিধ পর্দা। ইহাদের মধ্যে কোন-কোনটি উক্ত ধর্মের বিচারে বিশেষভাবে কার্যকর, আবার কোন কোন পর্দার কার্যকারিতা ক্ষেত্রবিশেষে যথেষ্ট কম।

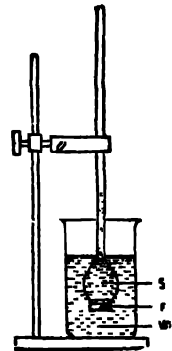
আদর্শ প্রকৃতির আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার মধ্য দিয়া যেহেতু কেবল দ্রাবক পদার্থই চলাচল করিতে পারে, এবং দ্রাব্য পদার্থ আদৌ তাহা পারে না, কাজেই দ্রাবকটি ঐরূপ পর্দায় মধ্য দিয়া দ্রবণের দিকে প্রবাহিত হইয়া উহাকে ক্রমে লঘুতর করিতে চেষ্টা করে। অসমান গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দুইটি দ্রবণকে আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার দ্বারা পৃথক করা হইলেও এই একই ঘটনা ঘটে ; এইক্ষেত্রে দ্রাবকটি নিম্নতর হইতে উচ্চতর গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণের দিকে প্রবাহিত হইয়া উভয়ের গাঢ়ত্বকে সমান করিতে সচেষ্ট হয়। দুইটি অসমান গাঢ়তাবিশিষ্ট দ্রবণকে আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার দ্বারা পৃথক করিয়া রাখিলে নিম্নতর গাঢ়ত্বের দ্রবণ হইতে উচ্চতর গাঢ়ত্বের দ্রবণে দ্রাবকটির এইরূপ স্বতঃস্ফূর্ত প্রবাহকে বলা হয় **অভিস্রাবণ** (osmosis)।

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার ব্যবধান না থাকিলে উচ্চতর গাঢ়ত্বের দ্রবণটি হইতে দ্রাব্য পদার্থ নিম্নতর গাঢ়ত্বের দ্রবণের দিকে পরিব্যাপিত (diffused) হইতে থাকিত যতক্ষণ না উভয়পার্শ্বের গাঢ়ত্বের মান

সমান হয় ; দ্রাব্য পদার্থের এই ধর্মকে বলা হয় **পরিব্যাপন-ক্রিয়া** (diffusion)। পক্ষান্তরে, অভিস্রাবণের ক্ষেত্রে দ্রাবকটি পরিব্যাপন-ক্রিয়ার বিপরীত দিকে প্রবাহিত হয়, অর্থাৎ লঘু দ্রবণ হইতে গাঢ় দ্রবণের দিকে চালিত হয়। **উভয়ক্ষেত্রেই** অবশ্য দ্রাব্য বা দ্রাবকের এইরূপ চলাচলের মূল উদ্দেশ্য এক ও আভন্ন অর্থাৎ সংলগ্ন দ্রবণ দুইটিতে গাঢ়ত্বের মান সর্বত্র সমান হইবার প্রবণতা।

আবে নোলের পরীক্ষা (Abbe' Nollet's Experiment) : আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার মধ্য দিয়া দ্রাবকের উল্লিখিতরূপ চলাচল, অর্থাৎ অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার অস্তিত্ব বিজ্ঞানী আবে নোলে (Abbe' Nollet, 1748) সর্বপ্রথম লক্ষ্য করেন। তিনি আংশিক-প্রবেশ্য পর্দারূপে শূকরের স্থলী ব্যবহার করেন এবং উহাকে একটি দীর্ঘনাল ফানেলের (P) মুখে শক্তভাবে বাঁধিয়া দেন (66 নং চিত্র)। ফানেলটি গাঢ় শর্করা দ্রবণ (S) দ্বারা পূর্ণ করিয়া উহাকে একটি জলপূর্ণ আধারের (W) মধ্যে উল্টাইয়া দণ্ডায়মান রাখিলে লক্ষ্য করা যায়, দীর্ঘনাল ফানেলটির দণ্ড বাহিয়া জল ধীরে-ধীরে উপরে উঠিতে থাকে এবং এইভাবে কিছু সময় চলিবার পরে সিস্টেমটি অবশেষে এমন একটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় যখন পর্দার মধ্য দিয়া যে চাপের প্রভাবে জল ভিতরে আসিতেছে তাহার মান জলের উদ্‌স্থৈতিক (hydrostatic) চাপের সমান হয়।

Fig. 66—আবে নোলের পরীক্ষা

অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার ফলে উৎপন্ন এই চাপকে বলা হয় **অভিস্রাবীয় চাপ** (osmotic pressure) এবং ভিতরে ও বাহিরে জল-তলের উচ্চতার পার্থক্য দ্বারা এই চাপ পরিমাপ করা হইয়া থাকে।

ইহা বুঝা প্রয়োজন যে, অভিস্রাবণের মূল কারণ হইল, দ্রাবক সমস্ত অধিগম্য স্থানে আংশিক বাধা সত্ত্বেও প্রবেশ করে এবং যোগাযোগবিশিষ্ট সকল স্থানেই সমান তাপগতীয় সক্রিয়তা (Thermodynamic Activity) সৃষ্টি করিতে চায়। কারণ ইহাই মৌলিক তাপগতীয় সূত্র, সাম্যাবস্থায় $\Delta G=0$-এর নিগূঢ় অর্থ। শুষ্ক প্রুণ ফলের বা চামড়ার জলের সংস্পর্শে ফুলিয়া উঠা (swelling of leather) অভিস্রাবণ ক্রিয়ার অস্তিত্বের প্রমাণ। সুতরাং, মূলতঃ উপরোক্ত সর্বব্যাপক তাপগতীয় সূত্রের বাস্তব প্রকাশ।

অভিস্রাবীয় চাপের কয়েকটি ঘরোয়া পরীক্ষা/উদাহরণ—একটি শুষ্ক প্রুণ বা কিসমিস জলে ডুবাইয়া রাখিলে ফুলিয়া উঠে এবং সেই ফোলা প্রুণ ঘন চিনির জলে ডুবাইয়া রাখিলে চুপসাইয়া যায়। ইহার কারণ, উহার আবরণটি

আংশিক-প্রবেশ্য ; সুতরাং, অভিস্রাবণ কার্যকরী হয়। একটি ডিমের খোসা লঘু HCl দ্রবণে গলাইয়া লইয়া বাকী ডিমটি লইয়া এইরূপ পরীক্ষা করা যায়। এই তলতলে খোসাছাড়া ডিমটির মধ্যে অভিস্রাবণের জন্য এত বেশী জল প্রবেশ করিবে যে ইহার পাতলা আংশিক-প্রবেশ্য পর্দাটি ফাটিয়া যাইবে। মাছের পটকার মধ্যে চিনির জল বা অ্যালকোহল ভরিয়াও এই রকম পরীক্ষা করা চলে। বস্তুতঃ, মধ্য-যুগে শূকরের মুখবদ্ধ স্থলীর মধ্যে মদ রাখা হইত ও সেই স্থলী জলের সংস্পর্শে আসিলেই ফুলিয়া ফাটিয়া যাইত, ইহাই অভিস্রাবণের আদিমতম দৃষ্টান্ত।

অভিস্রাবীয় চাপের সংজ্ঞা (Definition of Osmotic Pressure) : আবে নোলের উল্লিখিত পরীক্ষাটি হইতে অভিস্রাবীয় চাপের সঠিক সংজ্ঞা পাওয়া যাইতে পারে। ধরা যাক, 67 নং চিত্রে প্রদর্শিতরূপ যান্ত্রিক ব্যবস্থা করা হইয়াছে : U-আকৃতিবিশিষ্ট একটি মোটা নলের মধ্যস্থলে একটি আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা (M) স্থাপন করা হইয়াছে এবং উহার এক পার্শ্বে রহিয়াছে একটি দ্রবণ এবং অপর পার্শ্বে আছে বিশুদ্ধ দ্রাবক, এবং নলটির উভয় বাহুতেই জল-নিরোধী পিস্টন যুক্ত করা আছে। দ্রাবকটির দ্রবণের স্বতঃস্ফূর্ত ভাবে প্রবাহিত হইবার অভিস্রাবণজনিত প্রবণতার দরুণ এই সিস্টেমটির পক্ষে সাম্যাবস্থায় থাকা সম্ভব নহে। সুতরাং দ্রবণ-সংলগ্ন পিস্টনটিতে যথোপযুক্ত চাপ (P) প্রয়োগ করিয়া দ্রাবকের উল্লিখিতরূপ প্রবাহ-প্রবণতাকে ব্যাহত না করিলে দ্রাবকটি অবশ্যই স্বতঃস্ফূর্তভাবে দ্রবণের দিকে চলিয়া আসিবার চেষ্টা করিবে। দ্রবণের উপরে প্রযুক্ত এই অতিরিক্ত চাপ P-কে দ্রবণটির অভিস্রাবীয় চাপ বলা হয়। সুতরাং অভিস্রাবীয় চাপের নিম্নলিখিতরূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে :

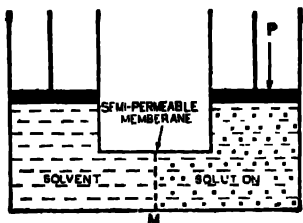



Fig. 67—অভিস্রাবীয় চাপের সংজ্ঞা

কোন দ্রবণকে আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার দ্বারা বিশুদ্ধ দ্রাবক হইতে পৃথক করিয়া রাখিলে দ্রবণটির মধ্যে দ্রাবকের স্বতঃস্ফূর্ত অনুপ্রবেশ বন্ধ করিয়া সিস্টেমটিকে সাম্যাবস্থায় রাখিবার জন্য দ্রবণটির উপরে যে অতিরিক্ত চাপ প্রয়োগ করা প্রয়োজন, তাহাকে বলা হয় দ্রবণটির অভিস্রাবীয় চাপ।

ইহা বিশেষভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, দ্রবণ ও দ্রাবক (অথবা, অসমান গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দুইটি দ্রবণ) তাপগতীয় সাম্যাবস্থায় থাকে না বলিয়াই অভিস্রাবণ ও অভিস্রাবীয় চাপের উৎপত্তি ঘটে ; অভিস্রাবণ-ক্রিয়া সিস্টেমটির সাম্যাবস্থায় পৌঁছানোর প্রচেষ্টার (অর্থাৎ $\Delta G=0$ হওয়ার) বাহ্যিক প্রকাশ মাত্র।

বিপরীত অভিস্রাবণ (Reverse Osmosis) : 67 নং চিত্রে প্রদর্শিত বাহ্যিক চাপ P-এর মান যদি দ্রবণটির অভিস্রাবীয় চাপ অপেক্ষা অধিক হয়, তাহা হইলে দ্রাবকটি পর্দার মধ্য দিয়া দ্রবণ হইতে দ্রাবকের দিকে প্রবাহিত হইবে। ইহাকে **বিপরীত অভিস্রাবণ** বলা হয়। ইদানীং এই নীতির প্রয়োগে লবণাক্ত সমুদ্র-জল হইতে বিশুদ্ধ জল উৎপাদনের প্রচেষ্টা অনেকটা ফলপ্রসূ হইয়াছে।

অভিস্রাবীয় চাপের পরীক্ষামূলক নির্ধারণ (Experimental Determination of Osmotic Pressure) : উপযুক্ত মানের আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা প্রস্তুতির অসুবিধার জন্যই অভিস্রাবীয় চাপ পরিমাপের যাবতীয় প্রচেষ্টা দীর্ঘকাল বিলম্বিত হইয়াছিল। ক্যালসিয়াম ফসফেট, প্রুশিয়ান ব্লু, প্রভৃতি বিভিন্ন অজৈব পদার্থের অধঃক্ষেপ দ্বারা তৈয়ারী পর্দা ব্যবহার করিয়া বহু ব্যর্থ চেষ্টার পরে বিজ্ঞানী ট্রাউবে (Traube) সর্বপ্রথম আবিষ্কার করেন যে, কোন সছিদ্র পাত্রের ছিদ্রসমূহের গাত্রে **কপার ফেরোসায়ানাইডের** চকোলেট-লাল অধঃক্ষেপ সঞ্চিত করিলে উহা আদর্শ প্রকৃতির আংশিক-প্রবেশ্য পর্দারূপে ব্যবহার করা যাইতে পারে, যাহা অতি উচ্চ চাপ সহ্য করিতে সক্ষম।

1877 খৃষ্টাব্দে উদ্ভিদবিজ্ঞানী প্‌ফাইফার (Pfeiffer) সর্বপ্রথম অভিস্রাবীয় চাপের নির্ভরযোগ্য মাত্রিক পরিমাপ করিতে সক্ষম হন। পরবর্তীকালে (1901-1923) আমেরিকান বিজ্ঞানী মর্স, ফ্রেজার ও তাঁহাদের সহকর্মিগণ (Morse, Frazer & Coworkers) প্‌ফাইফারের পদ্ধতিটির প্রভূত উন্নতি সাধন করেন। ইহা ব্যতীত বৃটিশ বিজ্ঞানীদ্বয় বার্কলে ও হার্টলে (Berkley & Hartley) ভিন্ন ধরণের যন্ত্র ব্যবহার করিয়া এই বিষয়ে বহু গুরুত্বপূর্ণ পরীক্ষামূলক তথ্যাদি নির্ণয় করেন।

প্‌ফাইফার পদ্ধতি (মর্স, ফ্রেজার প্রমুখ বিজ্ঞানীগণ দ্বারা উন্নতিকৃত) :

(i) **আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা প্রস্তুতি :** মৃত্তিকানির্মিত একটি বিশেষ ধরণের সছিদ্র (porous) পাত্রের গাত্রস্থ রন্ধ্রগুলির মধ্যে বিদ্যুৎ রাসায়নিক পদ্ধতিতে অধঃক্ষেপের আয়ন দুটি মিলিত করা হয় ও উন্নত মানের আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা তৈয়ারী করা হয়। এই পদ্ধতিতে তড়িৎ প্রবাহ এমনভাবে পরিচালনা করা হয় যাহাতে Cu^{2+} এবং $[Fe(CN)_6]^{4-}$ আয়ন দুটিপ্রতিমুখী অধিগমন করিয়া ছিদ্রগুলির মধ্যে মিলিত হয় ও চকলেট-লাল রং-এর কপার ফেরোসায়ানাইড অধঃক্ষেপ সৃষ্টি করে যাহা অতি উত্তম আংশিক-প্রবেশ্য পর্দারূপে কাজ করে।

(ii) **অভিস্রাবীয় চাপ পরিমাপ-পদ্ধতি :** উল্লিখিত সছিদ্র $CuFe(CN)_6$—পর্দা সংযুক্ত দীর্ঘাকার আধারটি একটি মোটা কাচনলের (g) সহিত সিমেণ্ট দ্বারা দৃঢ়ভাবে সংযুক্ত থাকে এবং সেই কাচনলটির মুখে সংবদ্ধ একটি জল-নিরোধী

ছিপির মধ্য দিয়া অপর একটি সরু কাচনল প্রবেশ করানো হয়, যাহা একটি আবদ্ধ প্রকৃতির চাপ-পরিমাপক যন্ত্রের (manometer) সহিত যুক্ত থাকে (68 নং চিত্র)। (*g*)-এর উপরে সংযুক্ত একটি সরু কাচনলের মধ্য দিয়া মাটির পাত্রটি দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ করা হয় এবং কাঁচনলটি গলাইয়া বন্ধ করিয়া দেওয়া হয়। তারপর মাটির পাত্রটি জলে গলা-ডোবা অবস্থায় অন্য একটি পাত্রের মধ্যে রাখা হয় (চিত্র নং 65 দ্রষ্টব্য)। সমগ্র যন্ত্রটিকে স্থির তাপমাত্রায় রক্ষিত একটি জলপূর্ণ আধারের (Thermostat) মধ্যে স্থাপন করা হয়। বাহিরের জল ধীরে ধীরে আধারটির ভিতরের জলীয় দ্রবণে প্রবেশ করে এবং উহার মধ্যে যথেষ্ট উচ্চ চাপ সৃষ্টি হয়। অবশ্যই এই অন্তঃপ্রবিষ্ট জলের পরিমাণ নিতান্তই স্বল্প।

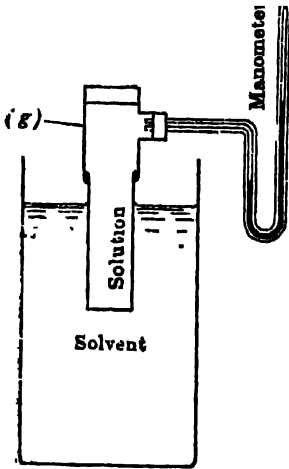



Fig. 68—প্‌ফাইফার পদ্ধতি
(অভিস্রাবীয় চাপ)

ভিতরে-বাহিরে সাম্যাবস্থা উপনীত হইবার উদ্দেশ্যে যথেষ্ট সময় (কোন কোন ক্ষেত্রে কয়েক সপ্তাহ) অতিবাহিত হইবার পরে পাত্রস্থ দ্রবণটির অভিস্রাবীয় চাপের মান ম্যানোমিটারের পাঠ হইতে সরাসরি লক্ষ্য করা হয়। চাপ পরিমাপ করিবার উদ্দেশ্যে পরবর্তীকালে অবশ্য আরও উন্নত ধরণের যন্ত্র [জল-ইণ্টারফেরোমিটার (water interferometer) এবং পরিবাহী তারের বৈদ্যুতিক রোধ পরিবর্তন দ্বারা চাপ নির্দ্ধারণ যন্ত্র (resistance gauge) ব্যবহৃত হয়।

বার্কলে ও হার্টলে পদ্ধতি (Berkeley and Hartley's Method):

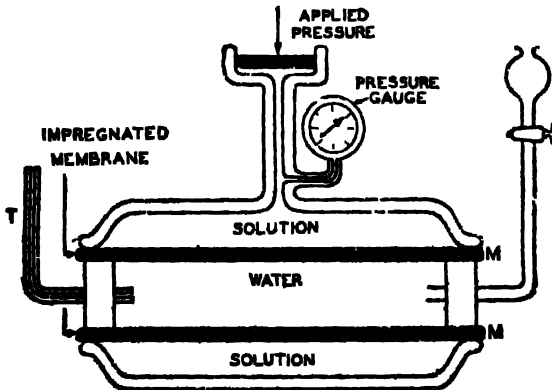



Fig. 69—অভিস্রাবীয় চাপ পরিমাপ : বার্কলে ও হার্টলের যন্ত্র

বিজ্ঞানী বার্কলে ও হার্টলে অভিস্রাবীয়-চাপ পরিমাপের একটি ভিন্ন ধরণের এবং উন্নততর পদ্ধতি আবিষ্কার করেন। অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার ফলে দ্রবণের মধ্যে জল প্রবেশ করিয়া উহার নিজস্ব অভিস্রাবীয় চাপ উৎপন্ন হইতে দিবার পরিবর্তে তাঁহারা দ্রবণের উপরে এমন যথোপযুক্ত বাহ্যিক চাপ প্রয়োগ করেন যাহাতে জলের অন্তঃপ্রবেশের প্রবণতা রুদ্ধ হয়। সংজ্ঞা অনুসারে বুঝা যায়, এই দ্রবণের বাহ্যিক চাপের মান অভিস্রাবীয়-চাপের সমান।

উক্ত বিজ্ঞানীদ্বয়ের ব্যবহৃত যন্ত্রটি (69 নং চিত্র) প্রকৃতপক্ষে দুইটি সমকেন্দ্রিক নলের সমন্বয় মাত্র। ভিতরের নলটি (MM) অতি সূক্ষ্ম ও সুষম প্রকৃতির পোর্সিলেন দ্বারা তৈয়ারী এবং উহার ছিদ্রসমূহের অভ্যন্তরে তড়িৎবিশ্লেষণ প্রক্রিয়ার সাহায্যে কপার ফেরোসায়ানাইডের আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা গঠন করা হয়। এই নলটির এক প্রান্তে একটি সূক্ষ্ম কৈশিক নল যুক্ত থাকে এবং অপর প্রান্তে থাকে প্যাঁচকল-সমন্বিত একটি ফানেল। গান-মেটালে প্রস্তুত বাহিরের নলটি ভিতরের পোর্সিলেন নলটির সঙ্গে দৃঢ়ভাবে সংযুক্ত থাকে, এবং একটি পিস্টনের সাহায্যে ইহার মধ্যে প্রয়োজনানুযায়ী চাপ প্রয়োগের ব্যবস্থা করা যায়। নল দুইটির মধ্যবর্তী স্থানে পরীক্ষণীয় দ্রবণটি প্রবেশ করানো হয় এবং ভিতরের পোর্সিলেন নলটিতে এমন পরিমাণ জল লওয়া হয় যাহাতে উহার সহিত সংলগ্ন কৈশিক নলটিতে (T) জল কোন নির্দিষ্ট উচ্চতায় অবস্থান করে। অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার ফলে ভিতরের নলের জল বাহিরের দ্রবণে ধীরে ধীরে প্রবেশ করে এবং ইহার ফলে কৈশিক নলে জলের উচ্চতা কমিতে থাকে। দ্রবণের উপরে উপযুক্ত চাপ প্রয়োগ করিয়া কৈশিক নলে জলের উচ্চতাকে পুনরায় প্রাথমিক মানে আনা হয়। এই চাপই হইল দ্রবণটির অভিস্রাবীয় চাপ। এই পদ্ধতিটির কয়েকটি বিশেষ সুবিধা আছে ;—ইহার কার্যপ্রণালী যথেষ্ট সরল ও দ্রুত, এবং ইহার সাহায্যে অতি উচ্চ চাপও সহজেই পরিমাপ করা যায়, উপরন্তু দ্রবণের গাঢ়ত্ব দ্রাবক (জল) প্রবেশের দরুণ বিশেষ পরিবর্তিত হয় না।

তুলনামূলক ভিত্তিতে অভিস্রাবীয় চাপ নির্ধারণ (Determination of Relative Osmotic Pressure) ঃ কয়েকটি সহজ পদ্ধতির সাহায্যে বিভিন্ন দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ মোটামুটি সহজভাবে পরিমাপ করা এবং উহাদের পারস্পরিক তুলনা করা সম্ভব হইয়া থাকে। বিজ্ঞানী দ্য ভ্রিস্ (De Vires, 1809) এই উদ্দেশ্যে উদ্ভিদকোষ ব্যবহার করেন। এই কোষগুলি কম-বেশী কঠিন প্রকৃতির সেলুলোজ নির্মিত প্রাচীরে বেষ্টিত থাকে এবং ইহাতে এমন এক প্রকার জৈব পর্দার আস্তরণ বর্তমান, যাহার মধ্য দিয়া জল অবাধে চলাচল করিতে পারে, কিন্তু

কোষ-রসে (cell-sap) দ্রবীভূত বিভিন্ন পদার্থ, যেমন গ্লুকোজ, K-লবণ, প্রভৃতির চলাচল সম্ভব নয়। এইরূপ কোন উদ্ভিদ-কোষকে যদি এমন কোন দ্রবণে নিমজ্জিত করা হয় যাহার গাঢ়ত্ব এবং অভিস্রাবীয় চাপের মান কোষের অভ্যন্তরস্থ দ্রবণের অনুরূপ মান অপেক্ষা কম, তাহা হইলে কোষটির আকারের বিশেষ কোন লক্ষণীয় পরিবর্তন ঘটে না, কারণ শক্ত কোষ-পাত্রের মধ্য দিয়া বাহির হইতে কোষের ভিতরে জল প্রবেশ করিতে পারে না। কিন্তু কোষটিকে যদি এমন কোন দ্রবণে নিমজ্জিত করা হয় যাহার গাঢ়ত্ব কোষ-রসের গাঢত্ব অপেক্ষা অধিক, তাহা হইলে কোষের অভ্যন্তর হইতে অভিস্রাবণ ক্রিয়ার ফলে জল ধীরে ধীরে বাহিরের দ্রবণটিতে চলিয়া আসে। ইহার ফলে কোষটির পর্দার আংশিক সংকোচন ঘটে এবং অনুবীক্ষণ যন্ত্রের সাহায্যে পরীক্ষা করিলে উহাকে 70 নং চিত্রের ন্যায় চুপসানো দেখায়। এই ঘটনাকে বলা হয় **প্লাজমোলিসিস** (Plasmolysis)। কোষটিকে কোন উপযুক্ত রঞ্জক পদার্থ, যেমন—ইণ্ডিগো কারমিন, প্রভৃতি দ্বারা রঞ্জিত করিলে কোষের পর্দার এইরূপ সংকোচন অণুবীক্ষণ যন্ত্রে সহজেই লক্ষ্য করা যায়।

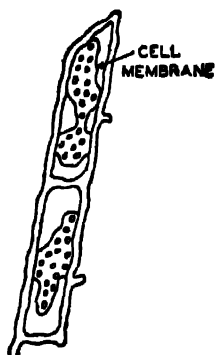



Fig. 70—প্লাজমোলিসিস

দ্য ভ্রিস্ বিভিন্ন দ্রবণের আপেক্ষিক অভিস্রাবীয়-চাপ পরিমাপ করিতে উল্লিখিত তথ্যটি সার্থকভাবে প্রয়োগ করেন। যে দুইটি দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ তুলনা করিতে হইবে, তাহাদের মধ্যে উপযুক্ত কোন উদ্ভিদ-কোষ স্থাপন করা হয় এবং কোন্ দ্রবণটিকে কিরূপ মাত্রায় লঘু করিলে কোষের পর্দার উল্লিখিত রূপ সংকোচন-ক্রিয়া মাত্র শুরু হয় তাহা লক্ষ্য করা হইয়া থাকে। যে-সকল দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের মান সমান, তাহাদের **সম-অভিস্রাবীয়** (isotonic or isosmotic) দ্রবণ বলা হয়।

উদ্ভিদকোষের পরিবর্তে রক্তের লোহিত-কণিকাও এই উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে, কারণ গাঢ় দ্রবণের সংস্পর্শে আসিলে উহা সংকুচিত হয় এবং লঘু দ্রবণের সংস্পর্শে প্রসারিত হইয়া অবশেষে ফাটিয়া যায় (হেমোলিসিস, Haemolysis)। শতকরা 0.84 ভাগ গাঢ়ত্ব বিশিষ্ট সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ রক্তরসের সহিত সম-অভিস্রাবীয় এবং চিকিৎসাশাস্ত্রে এই গাঢ়ত্ববিশিষ্ট সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ **প্রমাণ লবণ-জল** (normal saline) বলিয়া পরিচিত।

ইহা বুঝা প্রয়োজন যে, 'সম-অভিস্রাবীয়' কথাটি সকল ক্ষেত্রে ঠিক একই অর্থে ব্যবহৃত হয় না, কারণ অধিকাংশ প্রাকৃতিক পর্দাই নিখুঁতভাবে আংশিক-প্রবেশ্য

নহে। বস্তুতঃপক্ষে, উহারা কোন কোন দ্রাব্য পদার্থের পক্ষে কিছু মাত্রায় প্রবেশ্য, কিন্তু অন্যান্য দ্রাব্য পদার্থের পক্ষে সম্পূর্ণ অপ্রবেশ্য। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, মানবদেহের রক্তের লোহিতকণিকাসমূহ রক্ত-রসে-বর্তমান অধিকাংশ আয়নের পক্ষেই প্রবেশ্য, কিন্তু Na^+ এবং K^+ আয়নের পক্ষে প্রায় সম্পূর্ণ অপ্রবেশ্য। সুতরাং উদ্ভিদ-কোষের প্লাজমোলিসিস পরীক্ষার ভিত্তিতে যদি দুইটি দ্রবণ পরস্পর সম-অভিস্রাবীয় (isotonic) হয়, তাহা হইলে বলা যায় যে, অপ্রবেশ্য দ্রাব্য পদার্থ-সমূহের আপেক্ষিকে উহাদের অভিস্রাবীয়-চাপ অবশ্যই পরস্পর সমান হইবে ; কিন্তু যদি এই দ্রবণ দুইটিতে কোষ-গাত্রের পক্ষে অপ্রবেশ্য দ্রাব্য পদার্থ বিভিন্ন পরিমাণে থাকে, তাহা হইলে সেই সম-অভিস্রাবীয় দ্রবণ দুইটির মোট অভিস্রাবীয়-চাপ সমান না-ও হইতে পারে। পক্ষান্তরে, কোষের ভিতরের ও বাহিরের দুইটি দ্রবণের অভি-স্রাবীয়-চাপ সমান হইলেও উহাদের মধ্যে কোন-কোন দ্রাব্য পদার্থের গাঢ়ত্ব অসমান হইতে পারে।

প্রাণীদেহে অভিস্রাবণের ভূমিকা (Osmosis in Living Organism): পারিপার্শ্বিক হইতে প্রাণিকোষে জল সরবরাহের মাত্রা মুখ্যতঃ অভিস্রাবণ-ক্রিয়া দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয় এবং এই কারণে জীববিদ্যা, চিকিৎসাশাস্ত্র ও বিজ্ঞানের অন্যান্য শাখায় উহার ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ। কোষের অন্তর্মুখী বা বহির্মুখী অভিস্রাবীয় প্রবাহ অত্যধিক মাত্রায় বৃদ্ধি পাইলে কোষের কার্যক্ষমতা ব্যাহত হয় এবং অবশেষে উহা বিনষ্ট হইতেও পারে। সুতরাং কোষের স্বাস্থ্য বজায় রাখিতে হইলে কোষের ভিতরের ও বাহিরের তরল পদার্থগুলির অভিস্রাবীয় সাম্যাবস্থায় থাকা প্রয়োজন। এই কারণেই চিকিৎসাক্ষেত্রে ইঞ্জেক্‌সনের উদ্দেশ্যে রক্ত-রসের সহিত সম-অভিস্রাবীয় দ্রবণ ব্যবহার করা হইয়া থাকে। বিশুদ্ধ জল ইঞ্জেক্‌সন দ্বারা অধিক পরিমাণে দেহে প্রবেশ করানো হইলে অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার ফলে উহা কোষে প্রবেশ করিয়া রক্তের হেমোলিসিস ঘটাইতে পারে। প্রাণিদেহে ইহার ফলাফল অতি বিপজ্জনক। মানবদেহের নিজস্ব এমন একটি বিশেষ জৈবিক কলাকৌশল আছে যাহার ফলে দেহাভ্যন্তরস্থিত তরলের অভিস্রাবীয়-চাপের মান সর্বদা মোটা-মুটিভাবে অপরিবর্তিত থাকে। রক্তের অভিস্রাবণ-চাপ যদি কিড্‌নীর উদ্‌স্থৈতিক রক্তচাপ অপেক্ষা অধিক হইয়া পড়ে, তাহা হইলে মূত্রের পরিমাণ হ্রাস পাইবার প্রবণতা দেখা দেয় এবং ইহার ফলে শারীরিক সুস্থতা বিশেষভাবে ব্যাহত হয়। 67নং চিত্রে প্রদর্শিত চাপ P-এর মান যদি অভিস্রাবীয় চাপ অপেক্ষা অধিক হয়, তাহা হইলেও এইরূপ অবস্থার উৎপত্তি ঘটিতে পারে, কারণ এই অবস্থায় কোষের ভিতর হইতে বাহিরে তরলের কোনরূপ প্রবাহ হইবে না (প্রকৃতপক্ষে, ইহার

বিপরীত-দিকে তরল প্রবাহিত হইয়া থাকে)। এই কারণে উচ্চ রক্তচাপ, অথবা রক্তরসের উচ্চ অভিস্রাবীয়-চাপ কিড্‌নীর কার্যক্ষমতার পক্ষে অত্যন্ত বিপজ্জনক।

আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার প্রকৃতি (The Nature of Semipermeable Membranes): আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার ভিতর দিয়া কোন কোন ধরণের পদার্থ অবাধে চলাচল করিতে পারে, অথচ অপর কোন-কোন পদার্থের চলাচল বাধাপ্রাপ্ত হয় কেন, তাহা এখনও পর্যন্ত সঠিকভাবে নির্ধারণ করা সম্ভব হয় নাই। বিভিন্ন বিজ্ঞানী বহু বিভিন্ন তত্ত্বের সাহায্যে ইহা ব্যাখ্যা করিতে চেষ্টা করিয়াছেন; যেমন—(*i*) ছাঁকনি ক্রিয়া (sieve action), অথবা (*ii*) পর্দার উপাদানের মধ্যে দ্রাব্যের তুলনায় দ্রাবকের অধিকতর দ্রাব্যতা, অথবা (*iii*) উভয়ের সংযোগে কোন অস্থায়ী রাসায়নিক যৌগ গঠন, অথবা (*iv*) পর্দার কৈশিক নলের গাত্রে দ্রাবকটির অবশোষণ ক্রিয়া, ইত্যাদি। কিন্তু এই তত্ত্বগুলির কোনটিরই যাথার্থ্য এখনও নিশ্চিত-রূপে প্রতিপন্ন করা সম্ভব হয় নাই।

অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার তাপগতীয় ব্যাখ্যা অবশ্য নিতান্তই সহজ। দ্রাবকের তুলনায় দ্রবণের বাষ্পচাপের মান কম এবং এই কারণে আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার কৈশিক নলগুলির মধ্য দিয়া দ্রাবক-বাষ্প উচ্চ বাষ্পচাপ-পার্শ্ব (অর্থাৎ দ্রাবক) হইতে নিম্ন বাষ্পচাপ-পার্শ্বে (অর্থাৎ দ্রবণে) পাতিত হইয়া থাকে। বাহ্যিক চাপ প্রয়োগ করিলে যে-কোন তরলের বাষ্পচাপ যেহেতু বৃদ্ধি পাইয়া থাকে, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, যে-চাপ প্রয়োগ করিলে দ্রাবক ও দ্রবণের বাষ্পচাপ পরস্পর সমান হইবে তাহাই দ্রবণটির অভিস্রাবীয় চাপ; এবং, পর্দাটির আংশিক-প্রবেশ্য প্রকৃতির মূল কারণ যাহাই হউক না কেন, অভিস্রাবীয় চাপ নির্ধারণের যে-কোন পদ্ধতিতে এই চাপটিই পরিমাপ করা হয়।

এই সমস্ত তাত্ত্বিক আলোচনার মধ্যে না যাইয়াও ইহা বুঝা একান্ত প্রয়োজন যে, অভিস্রাবীয় চাপ একটি অন্তর্নিহিত ধর্ম এবং আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার উপস্থিতিতেই ইহা প্রকাশ পায়, অন্যথা নয়। সুতরাং, অনেক দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের মান কয়েক শত বায়ুচাপের সমান হইতে পারে, কিন্তু তথাপি এইসকল দ্রবণ সম্পূর্ণ নিরাপদে সাধারণ কাচপাত্রে রাখা যায়, তাহাতে পাত্রের আকার-আকৃতি কিছুমাত্র ব্যাহত হয় না।

আদর্শ প্রকৃতিবিশিষ্ট আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা (The Perfect Semipermeable Membrane): পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কোন আংশিক-প্রবেশ্য পর্দাই সম্পূর্ণ আদর্শ প্রকৃতিবিশিষ্ট বা নিখুঁত নহে, অর্থাৎ অদ্যাপি যত প্রকার

আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা প্রস্তুত করা সম্ভব হইয়াছে তাহাদের সকলের মধ্য দিয়াই দ্রাব্য পদার্থসমূহ অল্লাধিক মাত্রায় চলাচল করিতে পারে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা সর্বক্ষেত্রে কঠিন পদার্থ দ্বারা প্রস্তুত না-ও হইতে পারে। কোন কোন তরল স্তর, এমন কি, গ্যাসীয় স্তরও আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা হিসাবে ব্যবহার করা যাইতে পারে। বস্তুতঃপক্ষে, বায়ু অথবা যে-কোন গ্যাসীয় দশাকে আদর্শ প্রকৃতির আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার সর্বাধিক নিকটবর্তী অবস্থা বলিয়া গণ্য করা যাইতে পারে ; কারণ কোন দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবককে একটি আবদ্ধ স্থানে রাখিলে দ্রাবকটি গ্যাসীয় দশার মধ্য দিয়া দ্রবণ হইতে দ্রাবকে চলিয়া আসিতে পারে, কিন্তু অনুদ্বায়ী দ্রাব্যের পক্ষে ইহা আদৌ সম্ভব নহে (বাষ্পচাপ-হ্রাস বিষয়ক পরীক্ষাটি দ্রষ্টব্য, ২৭৩ পৃষ্ঠা, 73 নং চিত্র)। সুতরাং আংশিক-প্রবেশ্যের সংজ্ঞা অনুসারে এই গ্যাসীয় দশাকে আংশিক-প্রবেশ্য পর্দারূপে গণ্য করা সম্পূর্ণ যুক্তিসঙ্গত। বস্তুতঃপক্ষে, ইদানীংকালে অভিস্রাবীয় চাপ নির্ধারণের পরীক্ষাদিতে দ্রবণ ও দ্রাবকের মধ্যবর্তী বায়ুপূর্ণ স্বল্পায়তন স্থানকে আদর্শ প্রকৃতির আংশিক-প্রবেশ্য পর্দারূপে ব্যবহার করা সম্ভব হইয়াছে।

ভ্যাণ্ট্ হফ্-এর অভিস্রাবীয় চাপ সমীকরণ ও তাঁহার লঘু দ্রবণ তত্ত্ব (Van't Hoff's Equation of Osmotic Pressure and his Theory of Dilute Solution) : প্ফাইফার প্রমুখ বিজ্ঞানীরা অভিস্রাবীয় চাপ সম্পর্কিত বহু পরীক্ষামূলক তথ্যাদি নির্ধারণ করিয়াছিলেন ; কিন্তু এই সকল তথ্যাদির মধ্যে কোনরূপ পারস্পরিক যোগসূত্র, অথবা উহাদের তাৎপর্য তাহারা সঠিকভাবে উপলব্ধি করিতে সক্ষম হন নাই। বিজ্ঞানী ভ্যাণ্ট্ হফ্-ই (1885) সর্বপ্রথম এইসকল তথ্যাদির মধ্যে একটি সুনির্দিষ্ট সম্পর্ক আবিষ্কার করেন। তিনি প্রতিপন্ন করেন যে, **অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের লঘু দ্রবণের** অভিস্রাবীয় চাপ সম্পর্কিত যাবতীয় তথ্যাদি নিম্নলিখিত একটি মাত্র সমীকরণ দ্বারা সঠিকভাবে ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে,

$$\pi = c\mathrm{RT},\ \pi\mathrm{V} = n\mathrm{RT} \quad \text{(ভ্যাণ্ট হফ্ সমীকরণ)} \quad \ldots \quad \ldots \quad (12{\cdot}1)$$

এই সমীকরণে π হইল অভিস্রাবীয় চাপ, c মোলার গাঢ়ত্ব (গ্রাম-মোল/লিটার), R সার্বজনীন গ্যাসীয় ধ্রুবক এবং T হইল তাপমাত্রার চরম মান। এই সমীকরণটি আদর্শ গ্যাস সমীকরণের ($PV = nRT$; পৃষ্ঠা ৮) সহিত অভিন্ন। ভ্যাণ্ট হফ্ এই সাদৃশ্যের উপর বিশেষ জোর দেন এবং গ্যাসীয় অবস্থায় ও দ্রবণ অবস্থায় পদার্থের আচরণের অভিন্নতা ইহা হইতে প্রমাণিত করিতে সচেষ্ট হন।

ভ্যাণ্ট হফ্‌ উল্লিখিত সিদ্ধান্তটিকে তাঁহার ঐতিহাসিক গুরুত্বপূর্ণ লঘু দ্রবণ-তত্ত্বে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করিয়াছিলেন : কোন লঘু দ্রবণে দ্রাবকের আয়তনের তুলনায় দ্রাব্যের আয়তন যদি নিতান্তই নগণ্য হয়, তাহা হইলে ঐ দ্রবণস্থিত পদার্থের অভিস্রাবীয় চাপ, পদার্থটি গ্যাসীয় অবস্থায় দ্রবণের সমান আয়তন ব্যাপিয়া থাকিলে উহার গ্যাসীয় চাপের যে মান হইত, তাহার সমান হইয়া থাকে।

আধুনিক ভৌত রসায়নে এই আপাত-সাদৃশ্যের উপর আর জোর দেওয়া হয় না। কারণ, ইহা বুঝা গিয়াছে যে, গ্যাসীয় চ প ও অভিস্রাবীয় চাপের উৎপত্তি সম্পূর্ণ ভিন্ন কারণে হয়। গ্যাস-আধারের গাত্রের উপর গতিশীল অণুসমূহের সংঘর্ষের ফলে গ্যাসীয় চাপের সৃষ্টি হয়। পক্ষান্তরে, যে চাপ প্রয়োগ করিলে পর্দার উভয় পার্শ্বে দ্রাবকের অ্যাকটিভিটি (activity or chemical potential) সমান হয়, অর্থাৎ উহাদের সাম্যাবস্থা ঘটে, তাহাই হইল অভিস্রাবীয় চাপ। বস্তুতঃ আজকাল সকল সমাবর্তী ধর্মই তাপগতি বিজ্ঞানের পরিপ্রেক্ষিতে আলোচিত হয়।

অভিস্রাবীয় চাপের সূত্রসমূহ

(Laws of Osmotic Pressure)

বয়েল সূত্র, চার্লস সূত্র ও অ্যাভোগাড্রো সূত্রের সহিত সাদৃশ্য দেখাইবার উদ্দেশ্যে ভ্যাণ্ট্‌ হফ্‌-সমীকরণটিকে প্রায়শঃই নিম্নলিখিত তিনটি আংশিক সূত্রের আকারে প্রকাশ করা হয়।

1 নং সূত্র : স্থির তাপমাত্রায় কোন নির্দিষ্ট দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ উহার গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক ($\pi \propto c$; $\propto$ চিহ্নটির অর্থ হইল 'সমানুপাতিক')।

যেহেতু $c \propto \frac{1}{V}$, অতএব দেখা যাইতেছে যে, অভিস্রাবীয় চাপ বয়েল সূত্রের অনুরূপ সূত্র মানিয়া চলে। ইহার সত্যতা শর্করা দ্রবণের ক্ষেত্রে বিজ্ঞানী বার্কলে ও হার্টলে কর্তৃক প্রাপ্ত বিভিন্ন পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নের তালিকা হইতে প্রতিপন্ন হয়। ইহা বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, πV-এর মান 22.4 লিটার-বায়ুচাপ, যাহা আদর্শ গ্যাসের PV-এর মানের সমান (0°K)।

অভিস্রাবীয় চাপ ও গাঢ়ত্ব (T=0°C)

মোল/লিটার c	এক মোল দ্রাব্য পদার্থ যে আয়তন দ্রবণে বর্তমান (V লিটার)	অভিস্রাবীয় চাপ π (বায়ুচাপ)	π/c	πV
0.02922	34 223	0.655	22 416	22.416
0.05843	17.114	1.310	22.420	22.419
0.0970	10 309	2.18	22.474	22.474
0.1315	7.604	2.95	22.433	22.432
0.2739	3.650	6.14	22.417	22.417

2 নং সূত্র : স্থির গাঢ়ত্ববিশিষ্ট কোন দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ চরম তাপমাত্রার সহিত সমানুপাতিক ($\pi \propto T$) ভাবে পরিবর্তিত হয়।

ইহা লক্ষণীয় যে, অভিস্রাবীয় চাপের উপর তাপমাত্রার প্রভাব গ্যাসীয় চাপের উপর তাপমাত্রার প্রভাবের সম্পূর্ণ অনুরূপ (চার্লস সূত্র)। শর্করা দ্রবণের ক্ষেত্রে বিজ্ঞানী মর্স ও ফ্রেজার কর্তৃক প্রাপ্ত পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদির ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নোক্ত তালিকাটি হইতে এই সূত্রটির যাথার্থ্য প্রতিপন্ন হয়।

c=32 6 গ্রাম/লিটার =0 1 মোলাল	তাপমাত্রা, °C						
	0°	5°	10°	15°	20°	40°	60°
অভিস্রাবীয় চাপ, π (বায়ুচাপ)	2 43	2 45	2·50	2·54	2 59	2 56	2 72
$\frac{\pi}{T}\times 1000$	8 90	8·81	8 83	8 82	8 84	—	—

3 নং সূত্র : স্থির মাত্রায় একই আয়তন যে কোন দ্রাবকে সমান মোল পরিমাণ বিভিন্ন দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত করা হইলে এই সকল দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের মান পরস্পর সমান হইবে।

যেহেতু বিভিন্ন পদার্থের সমান মোল পরিমাণের মধ্যে সমান সংখ্যক অণু বর্তমান থাকে, অতএব এই সূত্রটিকে গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য অ্যাভোগাড্রো সূত্রের অনুরূপ মনে করা যাইতে পারে। এই সূত্রের সহজ অর্থ হইল এই যে, **একই তাপমাত্রায় বৃহৎ বা ক্ষুদ্র যে-কোন দ্রাব্য পদার্থের প্রত্যেকটি অণু একই পরিমাণ অভিস্রাবীয় চাপ উৎপন্ন করে।** উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, কয়েক শত-সহস্র আণবিক ওজনবিশিষ্ট একটি বৃহদাকার প্রোটিন অণুর অভিস্রাবীয় চাপ অতিক্ষুদ্র যে-কোন অণু, ধরা যাক, একটি ইউরিয়া অণুর অভিস্রাবীয় চাপের সমান। শুধু অভিস্রাবীয় চাপই নহে, সকল সমাবর্তী ধর্মের মান সম্বন্ধেই এই একই নিয়ম প্রযোজ্য। ইহা অনেকটা ভোট দান ক্ষমতার মত। বিরাটকায়-ই হউক বা ক্ষুদ্রকায়-ই হউক সকল ব্যক্তির ভোটাধিকার সমান।

অভিস্রাবণ চাপ ও তাপগতি বিজ্ঞান : তাপগতি বিজ্ঞান দ্বারা অভিস্রাবণ চাপের মান অর্থাৎ ভ্যাণ্ট্ হফ্-সূত্র প্রতিপাদন করা সম্ভব নহে। রাউল্ট-সূত্রের সত্যতা মানিয়া লইয়া তাপগতি বিজ্ঞানের সাহায্যে ভ্যাণ্ট্ হফ্-সূত্র প্রতিপাদন করা যায়, কিম্বা তদ্বিপরীত (*Vice versa*) (পৃঃ ২৬৯)। কিন্তু শুধুমাত্র তাপগতি বিজ্ঞানের সাহায্যে ইহাদের কাহাকেও প্রতিপাদন করা যায় না (ছাত্রদের ইহা

বিশেষভাবে লক্ষণীয়, কারণ ইহা দ্বারা তাপগতি বিজ্ঞানের সীমাবদ্ধতা সম্বন্ধে ধারণা পরিষ্কার হইবে)। অবশ্য হেনরী সূত্র মানিয়া লইয়া লঘু দ্রবণে রাউল্ট্-সূত্রের অনিবার্য্যতা প্রমাণ করা যায় (পৃঃ ২৭২)। এবং, রাউল্ট্ সূত্র হইতে তাপগতি বিজ্ঞানের সাহায্যে অন্য সমস্ত সমাবর্তী ধর্মের সমীকরণ প্রতিপাদন করা যায়। এই হিসাবে হেনরী সূত্রকে সকল সমাবর্তী ধর্মের মূল ভিত্তি বলা হয়।

(অভিস্রাবণ চাপের তাপগতীয় আঙ্গিক ব্যাখ্যার জন্য পৃঃ ২৫৮ দ্রষ্টব্য)

ভ্যাণ্ট্ হফ্ সমীকরণ হইতে বিচ্যুতি (Deviation from Van't Hoff's Equation): ভ্যাণ্ট্ হফ্ সমীকরণটি ($\pi V = cRT$) কেবলমাত্র অ-তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে এবং আদর্শ গ্যাসের সহিত সাদৃশ্য বুঝাইবার জন্য এইরূপ দ্রবণকে **আদর্শ দ্রবণ** (ideal solution) বলা হয়। বাস্তব ক্ষেত্রে অবশ্য নিয়লিখিত তিনটি কারণে ভ্যাণ্ট্ হফ্ সমীকরণ হইতে কোন কোন ক্ষেত্রে যথেষ্ট বিচ্যুতি ঘটিতে পারে :

(*i*) দ্রাব্য পদার্থের অত্যধিক গাঢ়ত্ব,
(*ii*) দ্রবণে সংযোজন-ক্রিয়া (পৃঃ ২৯২ দ্রষ্টব্য),
(*iii*) দ্রবণে বিয়োজন-ক্রিয়া (পৃ. ২৯৩ দ্রষ্টব্য)।

(*i*) দ্রাব্য পদার্থটির গাঢ়ত্ব যথেষ্ট অধিক হইলে দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের মান ভ্যাণ্ট্হফ্-সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত মান অপেক্ষা বেশী হইয়া থাকে; অর্থাৎ π c-এর সঙ্গে সমানুপাতিক অপেক্ষা অধিক হারে বাড়ে। 30°C তাপমাত্রায় ইক্ষুশর্করা দ্রবণের ক্ষেত্রে বিজ্ঞানী ফ্রেজার ও মিরিক (Frazer & Myrick, 1916) কর্তৃক প্রাপ্ত পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে নিম্নের তালিকাটি হইতে ইহা বুঝা যায়। আদর্শ আচরণ হইতে এইরূপ বিচ্যুতির মূল কারণ সম্বন্ধে জল-সংযোজন (hydration), অনাদর্শ আচরণ, ইত্যাদি বহুপ্রকার অনুমান করা হইয়াছে, কিন্তু অদ্যাবধি কিছুই নিশ্চিতভাবে প্রমাণিত করা যায় নাই।

গাঢ় দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ

গাঢ়ত্ব (মোলার)	লব্ধিত অভিস্রাবীয় চাপ (বায়ু চাপ)	গণনাকৃত অভিস্রাবীয় চাপ	শতকরা বিচ্যুতি
0 10	2.47	2 47	0
1.00	27.22	24.72	9
2.00	58 37	49.40	15
3.00	95.16	74.20	23
4.00	138 96	98.90	28
5.00	187.3	123.60	36
6.00	232.8	148.30	56

অভিস্রাবীয় চাপ হইতে আণবিক ওজন নির্ধারণ (Determination of Molecular Weight from Osmotic Pressure Measurements): $\pi V=(g/M)RT$ সমীকরণটিতে আণবিক ওজন, M, ব্যতীত অপর রাশিগুলি সরাসরি পরিমাপযোগ্য ; সুতরাং M-এর মান সহজেই গণনা করা যায়। এই পদ্ধতিটির তত্ত্বীয় ভিত্তি যথেষ্ট সুদৃঢ় হইলেও অভিস্রাবীয় চাপ পরিমাপের বিভিন্ন বাস্তব অসুবিধার জন্য সাধারণ অণুর আণবিক ওজন নির্ধারণে এই পদ্ধতিটির ব্যবহার নিতান্তই সীমিত। পক্ষান্তরে, বৃহদাকার অণু (Polymers), প্রোটিন, ইত্যাদি উচ্চ আণবিক ওজনবিশিষ্ট পদার্থের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতিটি বিশেষ সহায়ক এবং ইদানীং ইহা অতি ব্যাপকভাবে প্রয়োগ করা হইয়া থাকে (উদাহরণ. 4 দ্রষ্টব্য)। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, হিমোগ্লোবিনের আণবিক ওজন অভিস্রাবীয়-চাপ পদ্ধতির দ্বারাই সর্বপ্রথম নির্ধারিত হইয়াছিল ; এই পদ্ধতিতে প্রাপ্ত মান হইল 68,000, এবং দেখা গিয়াছে যে, সকল প্রাণিদেহের হিমোগ্লোবিনের আণবিক ওজনের মান একই। নিম্নের উদাহরণগুলি হইতে আণবিক ওজন গণনায় এই পদ্ধতিটি সহজেই বুঝা যাইবে।

সংখ্যাগত গণনাপদ্ধতি (Numerical Calculations): এই পদ্ধতিতে ক্ষেত্রবিশেষে নিম্নলিখিত সমীকরণগুলি ব্যবহার করিতে হইবে (পৃঃ ৩০ দ্রষ্টব্য)

(i) $\pi=cRT$, (ii) $\pi V=nRT$ এবং (iii) $\pi V=(g/M)RT$

যে ক্ষেত্রে গাঢত্বের মান সরাসরি মোল/লিটার এককে প্রকাশিত হয়, সেইক্ষেত্রে প্রথম সমীকরণটি বিশেষ কার্যকরী হইয়া থাকে ; যে ক্ষেত্রে দ্রবীভূত পদার্থের পরিমাণ মোল হিসাবে দেওয়া থাকে, সেই ক্ষেত্রে দ্বিতীয় সমীকরণটি ব্যবহার করিতে হইবে, এবং দ্রাব্য পদার্থের পরিমাণ গ্রাম হিসাবে দেওয়া থাকিলে, অথবা আণবিক ওজন গণনা করিতে হইলে তৃতীয় সমীকরণটির প্রয়োগ বিশেষভাবে সুবিধাজনক।

উদাহরণ 1. 15°C তাপমাত্রায় প্রতি লিটারে 1 গ্রাম ইউরিয়াবিশিষ্ট একটি দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ হইল 304 মি. মি.। ইউরিয়ার আণবিক ওজন গণনা কর।

$\pi V=(g/M)RT$ সমীকরণটি এই ক্ষেত্রে ব্যবহার করিতে হইবে। প্রশ্নানুসারে $\pi=304/760$ বায়ুচাপ এবং $V=1$ লিটার।

সুতরাং, $\frac{304}{760}\times 1=\frac{1}{M}\times 0.0821\times 288$, অর্থাৎ $M=59.1$

উদাহরণ 2. 0°C তাপমাত্রায় দশমাংশ-নর্মাল (N/10) শর্করা দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ গণনা কর।

$\pi=cRT$ সমীকরণটি এখানে ব্যবহার করিতে হইবে। প্রশ্নানুসারে, $c=0.1$ এবং $T=273$°K।

সুতরাং, দ্রবণটির অভিস্রাবীয় চাপ, $\pi=0{\cdot}1\times 0{\cdot}0821\times 273=2{\cdot}24$ বায়ুচাপ$=2{\cdot}24\times 760$ মি. মি. পারদ$=1702{\cdot}4$ মি. মি.।

উদাহরণ 3. প্রতি লিটারে 10.2 গ্রাম গ্লিসারিনবিশিষ্ট একটি দ্রবণ শতকরা 2 ভাগ গাঢ়ত্ব-বিশিষ্ট একটি গ্লুকোজ দ্রবণের সহিত সম-অভিস্রাবীয়। গ্লিসারিনের আণবিক ওজন গণনা কর (গ্লুকোজের আণবিক ওজন=180)।

$\pi V=(g/M)RT$ সমীকরণের সাহায্যে গ্লিসারিন-দ্রবণটির ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে, $\pi_1=(10 \cdot 2/M)\ RT$; এবং গ্লুকোজ দ্রবণের ক্ষেত্রে $\pi_2 \times 0 \cdot 1=(2/180)\ RT$।

দ্রবণ দুইটি যেহেতু পরস্পর সম-অভিস্রাবীয়, অতএব $\pi_1=\pi_2$।

$$\text{সুতরাং: } \frac{10 \cdot 2}{M} \times RT = \frac{2}{180 \times 0 \cdot 1} \times RT \text{ ; অর্থাৎ } M = 91 \cdot 8$$

উদাহরণ 4. 27°C তাপমাত্রায় শতকরা 0.2 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট সেলুলোজ অ্যাসিটেটের অ্যাসিটোন দ্রবণ (আপেক্ষিক গুরুত্ব 0·8) অ্যাসিটোনের বিরুদ্ধে 23·1 মি. মি. অভিস্রাবীয় চাপ প্রয়োগ করে। সেলুলোজ অ্যাসিটেটের আণবিক ওজন গণনা কর।

অভিস্রাবীয় চাপ=23·1 মি. মি. অ্যাসিটোন

$= 23 \cdot 1 \times 0 \cdot 80/13 \cdot 6$ সে মি. পারদ $=0 \cdot 136/76$ বায়ুচাপ

$\pi V=(g/M)\ RT$ সমীকরণটি ব্যবহার করিলে আমরা পাই :

$$M=\frac{gRT}{\pi V}=\frac{0 \cdot 2 \times 0 \cdot 082 \times 300}{(0 \cdot 136/76) \times 0 \cdot 1}=27{,}500$$

ইহা লক্ষণীয় যে, যদিও অভিস্রাবীয় চাপ পরিমাপন দ্বারা বৃহদণুর আণবিক ওজন সহজেই পাওয়া যায়, অন্য কোন সমাবর্তী ধর্ম পরিমাপ দ্বারা, এমনকি মোটামুটি সঠিক ভাবেও এই ক্ষেত্রে M এর মান পাওয়া সম্ভব নহে। কারণ পরিমাপের পক্ষে ইহা খুবই ক্ষুদ্র। উদাহরণ-স্বরূপ উপরোক্ত সেলুলোজ অ্যাসিটেট দ্রবণের স্ফুটনাংক উন্নয়ন নিয়ে গণনা করা হইল। [সমী. নং 13.9, K_b (অ্যাসিটোন) = 0·17]

$$\therefore\ \Delta T_b = 0 \cdot 17 \frac{0 \cdot 2 \times 1000}{(100 \times 0 \cdot 8) \times 27{,}500}$$

$$=1.6 \times 10^{-4}\text{°C} = 0.00016\text{°C}$$

স্পষ্টতঃ কোন যন্ত্রে এত ক্ষুদ্র ΔT ঠিকভাবে মাপা সম্ভব নহে।

প্রশ্নমালা

অভিস্রাবীয় চাপ (Osmotic Pressure)

1. নিম্নলিখিত বিষয়গুলি ব্যাখ্যা কর : (i) অভিস্রাবণ, (ii) অভিস্রাবীয় চাপ, (iii) সম-অভিস্রাবীয় দ্রবণ, (iv) প্লাজমোলিসিস, এবং (v) আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা।

2. দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ পরিমাপের একটি পরীক্ষামূলক পদ্ধতি বর্ণনা কর এবং ইহার সাহায্যে কোন পদার্থের আণবিক ওজন কিভাবে গণনা করা যাইতে

পারে তাহা বুঝাইয়া দাও। এই পদ্ধতিটির সীমাবদ্ধতা বর্ণনা কর। এবং, ইহার ব্যবহারক্ষেত্র সম্বন্ধে মন্তব্য কর।

3. পরিব্যাপন, অভিস্রাবণ, ঝিল্লী-বিশ্লেষণ এবং ঘূর্ণনজনিত থিতান (Sedimentation) মূলতঃ এক, কারণ ইহাদের ফলে পদার্থের স্থানান্তর ঘটে। ইহাদের মধ্যে সূক্ষ্ম প্রভেদগুলি আলোচনা কর।

4. পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতিসমূহের উপযোগিতার পারস্পরিক তুলনা কর। কোন অনুদ্বায়ী অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণের উদ্দেশ্যে তুমি যে পদ্ধতি অবলম্বন করিবে তাহা বর্ণনা কর। (ক) ইক্ষুশর্করা ও (খ) অ্যাসিটোনের আণবিক ওজন নির্ধারণে উল্লিখিত পদ্ধতিসমূহের কোন্‌টি ব্যবহার করিতে হইবে?

5. অভিস্রাবীয় চাপের সংজ্ঞা ও সূত্রসমূহ বর্ণনা কর এবং যে-সকল যুক্তির ভিত্তিতে ভ্যাণ্ট্‌ হফ্‌ লঘু দ্রবণ ও গ্যাসীয় অবস্থার পারস্পরিক সাদৃশ্য প্রতিপন্ন করেন তাহা আলোচনা কর। 10°C তাপমাত্রায় শতকরা 2 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট অ্যাসিটোনের জলীয় দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের মান হইল 590 মি. মি. পারদ। অ্যাসিটোনের আণবিক ওজন গণনা কর। [59·8]

30°C তাপমাত্রায় 100 সি. সি. জলে 0·184 গ্রাম ইউরিয়ার একটি দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ হইল 56 মি. মি. পারদ। ইউরিয়ার আণবিক ওজন গণনা কর। [62·1]

25°C তাপমাত্রায় কোন পদার্থের শতকরা 0·312 ভাগ (ওজন/আয়তন) গাঢ়ত্ববিশিষ্ট একটি দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের মান হইল 1·27 বায়ুচাপ। পদার্থটির আণবিক ওজন গণনা কর। [60·1]

6. 20°C তাপমাত্রায় 1 লিটার জলে 34·2 গ্রাম ইক্ষুশর্করার একটি দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ 2·522 বায়ুচাপ হইলে গ্যাসীয় ধ্রুবক R-এর মান লিটার-বায়ুচাপ এককে গণনা কর। [0·0866]

7. 10°C তাপমাত্রায় একটি ইউরিয়া দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ হইল 500 মি. মি. পারদ। এই দ্রবণটিকে লঘুতর করা হইল এবং উহার তাপমাত্রা বর্ধিত করিয়া 28·8°C করা হইল। এই নূতন দ্রবণটির অভিস্রাবীয় চাপ 105·3 মি. মি. হইলে উহার লঘুকরণের মাত্রা গণনা কর। [1 : 5]

8. 24°C তাপমাত্রায় একটি ইক্ষুশর্করা দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ হইল 25·1 বায়ুচাপ। দ্রবণটির গাঢ়ত্ব মোল / লিটার এককে প্রকাশ কর। [1·029 মোল / লিটার]

9. 27°C তাপমাত্রায় শতকরা 5 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট ইক্ষুশর্করা দ্রবণ (আণবিক ওজন 342) এবং শতকরা 5 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট আঙ্গুরশর্করা দ্রবণের (আণবিক ওজন 180) অভিস্রাবীয় চাপের মান নির্ণয় কর। ইক্ষুশর্করা দ্রবণটির সহিত কত গাঢ়ত্ব বিশিষ্ট ইউরিয়া দ্রবণ (আণবিক ওজন 60) সম-অভিস্রাবীয় হইবে? [3·596 ; 6·834 বায়ুচাপ ; 0·877%]

10. 0·1 গ্রাম পরিমাণ একটি উদ্বায়ী তরলকে 100°C তাপমাত্রায় ও 700 মিলিমিটার চাপে বাষ্পীভূত করিলে উহা 4 লিটার আয়তন অধিকার করে। 0°C তাপমাত্রায় এই পদার্থটির শতকরা 2 ভাগ (গ্রাম / 100 সি. সি.) গাঢ়ত্ব-বিশিষ্ট দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের মান কত হইবে ? [5·34 বায়ুচাপ]

11. মানবদেহের রক্ত সাধারণ লবণের শতকরা 0.9 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণের সহিত সম-অভিস্রাবীয় ; রক্তের অভিস্রাবীয় চাপ কত ? সাধারণ লবণের অভি-স্রাবীয় চাপ উহার তত্ত্বীয় চাপের দ্বিগুণ ধরিয়া লও। এত সাংঘাতিক বেশী চাপ সত্ত্বেও ধমনী ও শিরা ফাটিয়া যায় না কেন ? [7·82 বায়ুচাপ]

12. 27°C তাপমাত্রায় শতকরা 1 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট অ্যালবুমিন (albumin) দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের মান হইল 371 মি. মি. জল। উহার আণবিক ওজন গণনা কর। [68,500]

13. অ্যালকোহলের একটি জলীয় দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের মান হইল, ধরা যাক, 5 বায়ুচাপ। এই অভিস্রাবীয় চাপ প্রয়োগ করিতেছে কে ?—জল, না অ্যালকোহল ? এই দ্রবণটির কি দুইটি পৃথক অভিস্রাবীয় চাপ আছে : একটি জলের জন্য, এবং অপরটি অ্যালকোহলের জন্য ? বিষয়টি বিশদভাবে আলোচনা কর।

14. ধরা যাক, গ্লুকোজের দুইটি বিভিন্ন নমুনা আছে ; একটি হইল সাধারণ গ্লুকোজ এবং অপরটি C^{14} গ্লুকোজ (অর্থাৎ, সকল কার্বন-পরমাণুগুলি কার্বনের C^{14} আইসোটোপ দ্বারা গঠিত)। 0°C তাপমাত্রায় শতকরা 1 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণের ক্ষেত্রে এই উভয় নমুনার অভিস্রাবীয় চাপের মান কি একই হইবে ? বিষয়টি গাণিতিক ভিত্তিতে আলোচনা কর। [সাধারণ গ্লুকোজের ক্ষেত্রে P-এর মান মোটামুটিভাবে 7% বেশী, কারণ M_2 7% কম]

ত্রয়োদশ অধ্যায়

লঘু দ্রবণের ভৌত রসায়ন (II)

(Physical Chemistry of Dilute Solutions)

সমাবর্তী ধর্মাবলী : II. বাষ্পচাপ অবনমন এবং তৎসম্পর্কিত ধর্মসমূহ

(১) বাষ্পচাপ অবনমন (Lowering of Vapour Pressure)

বাষ্পচাপ অবনমনের রাউল্ট্ সূত্র (Raoult's Law for Vapour Pressure Lowering) :—কোন তরলে (দ্রাবক) কোন অনুদ্বায়ী পদার্থ (দ্রাব্য) দ্রবীভূত করিলে লক্ষ্য করা যায় যে, যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা দ্রবণটির বাষ্পচাপের মান অপেক্ষাকৃত কম হইয়া থাকে।

বহু বিভিন্ন জলীয় ও অজলীয় দ্রবণ সম্পর্কে ব্যাপক গবেষণার ফলে বিজ্ঞানী রাউল্ট্ (1886) এই বিষয়ে একটি সাধারণ সূত্র নির্ধারণ করিতে সক্ষম হন যাহা রাউল্ট্ সূত্র নামে পরিচিত। এই সূত্রটি নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে : **কোন অনুদ্বায়ী দ্রাব্য পদার্থ দ্বারা কোন দ্রাবকের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমনের মান দ্রবণস্থিত দ্রাব্য পদার্থটির মোল-ভগ্নাংশের সমান।** আপেক্ষিক অবনমন বলিতে বাষ্পচাপের অবনমন ও বিশুদ্ধ দ্রাবকের-বাষ্পচাপের অনুপাতকে বুঝানো হয়। [প্রতীক ও সংকেত সম্বন্ধে পৃঃ ২১৪ দ্রষ্টব্য]

বিশুদ্ধ দ্রাবক ও দ্রবণের বাষ্পচাপ যদি যথাক্রমে P_0 ও P হয়, তাহা হইলে বাষ্পচাপের অবনমন হইল P_0-P ; সুতরাং, সংজ্ঞা অনুসারে, বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন হইল $\frac{P_0-P}{P_0}$ । n_1 মোল দ্রাবকে n_2 মোল দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত করিয়া যদি দ্রবণটি প্রস্তুত করা হইয়া থাকে, তাহা হইলে সংজ্ঞা অনুসারে দ্রাব্য পদার্থটির মোল-ভগ্নাংশ হইবে $\frac{n_2}{n_1+n_2}$ । সুতরাং রাউল্ট্ সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\text{রাউল্ট্ সূত্র : } \frac{P_0-P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1+n_2} = X_2 \text{ (দ্রাব্য)} \quad \ldots \quad \ldots (13.1)$$

এই সমীকরণটিতে দ্রাব্য পদার্থের মোল-ভগ্নাংশকে X_2 দ্বারা প্রকাশ করা হইয়াছে।

রাউল্ট্ সূত্রের বিকল্প ভাষ্য (Alternative Statement of Raoult's

Law) : 13.1 নং সমীকরণটিকে অতি সহজেই কিছুটা ভিন্ন আকারে রূপান্তরিত করা যাইতে পারে। 13.1 নং সমীকরণের উভয় পার্শ্বকে 1 হইতে বিয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$\frac{P}{P_0} \quad \frac{1}{n_1+n_2} = X_1 \text{ (দ্রাবক) অর্থাৎ } P = P_0 X_1 \qquad (13.2)$$

উল্লিখিত সমীকরণে X_1 হইলে দ্রাবকের মোল-ভগ্নাংশ। সুতরাং, রাউল্ট্ সূত্রটিকে অপেক্ষাকৃত সরল আকারে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে : **যে-কোন দ্রবণের উপরিস্থিত বাষ্পে দ্রাবকটির আংশিক বাষ্পচাপের মান বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ ও উহার মোল-ভগ্নাংশের গুণফলের সমান হইয়া থাকে।** তাত্ত্বিক আলোচনাদিতে রাউল্ট্ সূত্রের এই আকারটিই সর্বাপেক্ষা সহায়ক, এবং ছাত্রদের ইহা অবশ্যই মুখস্থ করা প্রয়োজন।

যে-কোন লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে n_1 এর তুলনায় n_2-কে অগ্রাহ্য করা যাইতে পারে এবং এইক্ষেত্রে রাউল্ট্ সূত্রটিকে (13.1 নং সমীকরণ) নিম্নলিখিতভাবে লেখা যায় :

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1} \text{ (অতি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউল্ট্ সূত্র) } \ldots (13.3)$$

20°C তাপমাত্রায় ম্যানাইট (mannite)-এর জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রাপ্ত নীচের তালিকায় একত্রীকৃত তথ্যাদি হইতে রাউল্ট্ সূত্রের সত্যতা সহজেই প্রতিপন্ন হয়।

মোলালিটি	চাপ, P_0	P_0-P	$(P_0-P)/P_0 \times 10^2$		
			পরীক্ষামূলক মান	13.1 নং সমীকরণের ভিত্তিতে গণনাপ্রাপ্ত মান	13.3 নং সমীকরণের ভিত্তিতে গণনাকৃত মান
0.0000	17.51	—	—	—	—
0.0984		0.0307	1.753	1.768	1.771
0.1977		0.0614	3.506	3.546	3.558
0.2962		0.0922	5.265	3.306	5.332
0.4938		0.1536	8.772	8.810	8.888
0.6934		0.2162	12.347	12.327	12.488
0.8922		0.2792	15.945	15.806	16.060
0.9908		0.3096	17.681	17.522	17.834

রাউল্ট্ সূত্র সম্পর্কে কয়েকটি মন্তব্য (Some Remarks on Raoult's Law) : রাউল্ট্ সূত্রের নিম্নলিখিত বিশিষ্টতাগুলি লক্ষণীয় :

(*i*) ইহা অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য ; দ্রবণটি যত অধিক মাত্রায় লঘু হইবে সূত্রটি তত সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে।

(*ii*) এই সূত্রটিতে তাপমাত্রার কোন উল্লেখ নাই ; সুতরাং একটি নির্দিষ্ট দ্রবণের বাষ্প-চাপের **আপেক্ষিক** অবনমন সকল তাপমাত্রাতেই সমান হইবে।

(*iii*) যদি দ্রাব্য ও দ্রাবক দুইটিই উদ্বায়ী (volatile) প্রকৃতির হয় (যথা বেঞ্জিন-টলুয়িন মিশ্রণ) তাহা হইলে রাউল্ট্ সূত্র (13.2) উভয়ের ক্ষেত্রেই প্রযুক্ত হইবে, $P_1=P^o{}_1X_1$ এবং $P_2=P^o{}_2X_2$ (অবশ্য P_1 ও P_2 আংশিক চাপ বুঝাইবে)।

(*iv*) ভ্যাণ্ট হফ্-এর তৃতীয় সূত্রের সহিত সামঞ্জস্য রাখিয়া **রাউল্ট্ সূত্রের তৃতীয় ভাষ্য** নিম্নরূপে লেখা যায় : সমান মোল পরিমাণ দ্রাব্য (অনুদ্বায়ী ও অ-তড়িৎ বিশ্লেষ্য) সমান মোল পরিমাণ যে-কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত করিলে বাষ্পচাপের **আপেক্ষিক** অবনমনের মান তাপনিরপেক্ষভাবে সমান হয়।

(*v*) বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে রাউল্ট্ সূত্রে কোন ধ্রুবক নাই, কিন্তু অন্যান্য সমাবর্তী ধর্মের সমীকরণে (Eqn. 12.1, 13.9 ও 13.11) একটি করিয়া ধ্রুবক বর্তমান (যথাক্রমে R, K_b এবং K_f)।

রাউল্ট্ সূত্রের লৈখিক প্রকাশভঙ্গী (Graphical Representation of Raoult's Law) : 13.2 নং সমীকরণ ($P=P_oX_1$) হইতে বুঝা যায়, যে-কোন দ্রবণের আংশিক বাষ্পচাপের মানকে (P) যদি দ্রাবকের মোল-ভগ্নাংশের (X_1) সহিত বিন্দুপাত করা হয়, তাহা হইলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে এবং উহা মূলবিন্দুর মধ্য দিয়া বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপবিন্দু (P_o) পর্যন্ত প্রসারিত হইবে (২৯২ পৃষ্ঠার 80 নং চিত্র, A রেখা)। সুতরাং, রাউল্ট্ সূত্রটি প্রযোজ্য হইবার লেখচিত্রীয় শর্তটি অতি সহজ ও সুনির্দিষ্ট, অর্থাৎ যে-কোন অনুদ্বায়ী দ্রাব্য পদার্থের যে-কোন মাত্রার দ্রবণের ক্ষেত্রে দ্রবণের বাষ্পচাপ ও দ্রাবকের মোল-ভগ্নাংশের পারস্পরিক লেখটি সরলরৈখিক প্রকৃতিবিশিষ্ট হইতে হইবে এবং মূলবিন্দু হইতে বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপবিন্দু পর্যন্ত প্রসারিত হইবে। ইহার সহিত হেনরী সূত্রের (২২২ পৃষ্ঠা) পার্থক্য লক্ষণীয়।

রাউল্ট্ সূত্রের তাপগতীয় প্রতিপাদন (Thermodynamic Derivation of Raoult's Law) : P_0 বাষ্পচাপবিশিষ্ট এক মোল দ্রাবককে P বাষ্পচাপ-বিশিষ্ট দ্রবণে স্থানান্তরকরণে প্রাপ্ত **নীট** কার্যের পরিমাণ (অর্থাৎ, মুক্ত-শক্তির হ্রাস), w', নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যাইতে পারে (১৮৩ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) :

$$w' = -\Delta G = RT\, ln \frac{P_0}{P} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots(13.4)$$

উল্লিখিত স্থানান্তরকরণ যদি দ্রাবককে অভিস্রাবীয় পদ্ধতিতে কোন আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার মধ্য দিয়া পরার্বত্যভাবে প্রবেশ করাইয়া নিষ্পন্ন করা হয়, তাহা হইলে প্রাপ্ত নীট কার্যের পরিমাণ, w', নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশিত হইয়া থাকে :

$$w' = \pi V \simeq \pi V_1$$

এই সমীকরণেই π হইল অভিস্রাবীয় চাপ এবং V হইল যে আয়তন দ্রবণে এক মোল দ্রাবক আছে, লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে যাহার মান দ্রাবকের মোলার আয়তন V_1-এর প্রায় সমান। কার্য্য ঘটিত উল্লিখিত পদ দুইটিকে পরস্পর সমান হিসাবে লিখিলে আমরা পাই :

$$\pi V_1 = \mathrm{RT}\, ln \frac{\mathrm{P_0}}{\mathrm{P}} = \mathrm{RT}\ \ ln \left[1 + \left(\frac{\mathrm{P_0 - P}}{\mathrm{P}}\right)\right]$$

লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে উল্লিখিত সমীকরণটি লেখা যাইতে পারে :

$$\pi V_1 = \mathrm{RT}\frac{\mathrm{P_0 - P}}{\mathrm{P}} \quad [\text{যেহেতু } \underset{x \to 0}{ln}(1+x) = x]$$

$$\therefore \frac{\mathrm{P_0 - P}}{\mathrm{P_0}} \simeq \frac{\mathrm{P_0 - P}}{\mathrm{P}} (\text{মোটামুটি}) = \frac{\mathrm{M_1}\pi}{\rho_1 \mathrm{RT}} [\text{যেহেতু } V_1 = \text{ভর/ঘনত্ব} = \mathrm{M_1}/\rho_1] \quad (13.5)$$

অর্থাৎ, বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমনের মান দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপের সমানুপাতিক এবং এই কারণে দ্রবণের গাঢত্বের সহিতও সমানুপাতিক। লক্ষণীয় যে, এই প্রতিপাদনে (13.5) তাপগতির বহির্ভূত কোন প্রকার সূত্র বা সিদ্ধান্ত দরকার হয় নাই।

যদি V সি. সি. দ্রবণে n_2 মোল দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত থাকে, তাহা হইলে ভ্যাণ্ট্ হফ্ সমীকরণ হইতে আমরা পাই (12.1 সমীকরণ) :

$$\pi = c\mathrm{RT} = (n_2/\mathrm{V})\mathrm{RT} \simeq (n_2/\mathrm{V_1})\mathrm{RT}$$

পূর্বোল্লিখিত (13.5) সমীকরণে π-এর এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$\frac{\mathrm{P_0 - P}}{\mathrm{P_0}} = \frac{n_2 \mathrm{M_1}}{\rho_1 \mathrm{V_1}} = \frac{n_2}{\rho_1 \mathrm{V_1}/\mathrm{M_1}} = \frac{n_2}{w_1/\mathrm{M_1}} = \frac{n_2}{n_1} \quad \cdots \quad \cdots \quad (13.6)$$

কারণ, $\rho_1 \mathrm{V_1}$ = ভর w_1, এবং $w_1/\mathrm{M_1}$ = দ্রাবকের মোল-সংখ্যা, n_1। ইহাই রাউল্ট্ সূত্র (13.3 নং সমীকরণ)। এবং, লক্ষণীয় যে, এই প্রতিপাদন (13.3) বিশুদ্ধ তাপগতি বিজ্ঞানের সাহায্যে হয় নাই ; তাপগতির অতিরিক্ত ভ্যাণ্ট হফ্ সূত্রের সাহায্য প্রয়োজন হইয়াছে। পক্ষান্তরে, রাউল্ট্ সূত্রের যথার্থতা ধরিয়া লইলে ভ্যাণ্ট্ হফ্ সমীকরণটি (12.1 নং সমীকরণ) সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে।

হেনরী সূত্র হইতে রাউল্ট্ সূত্র প্রতিপাদন : আমাদের প্রারম্ভিক সূত্র হইল হেনরী সূত্রের সার্বজনীন ভাবে প্রযোজ্য আকার—

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{ধ্রুবক} \text{ (সমীকরণ নং 11.15 পৃঃ ২২৩)}$$

এই সূত্রটিকে একটি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করা যাউক। যেহেতু বাষ্পীয় দশায় দ্রাবকের গাঢ়তা, C_1, তাহার আংশিক চাপের সহিত সমানুপাতিক, এবং লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে গাঢ়তা, C_2, মোল ভগ্নাংশের সহিত সমানুপাতিক, সেহেতু উপরোক্ত সমীকরণকে নিম্নোক্তরূপে লিখিতে পারা যায়—

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{X_1} = \text{ধ্রুবক} = K \text{ (ধরা যাক)}$$

$$\text{অর্থাৎ,} \quad P_1 = KX_1$$

এখানে P_1 দ্রাবকের বাষ্পীয় চাপের এবং X_1 উহার মোল ভগ্নাংশের সূচনা করে। বিশুদ্ধ দ্রাবকের ক্ষেত্রে $P_1 = P_0$ এবং $X_1 = 1$। সুতরাং উপরোক্ত সমীকরণ নিম্নরূপ দাঁড়ায়—

$$P_0 = K \quad \text{সুতরাং,} \; P_1 = P_0 X_1 \text{ (রাউল্ট্ সূত্র)}$$

যেহেতু সকল সমাবর্তী ধর্মই রাউল্টের বাষ্প-চাপ অবনমন সূত্র হইতে তাপগতীয় পদ্ধতিতে সহজেই প্রমাণ করা যায়, এবং লঘুদ্রবণে রাউল্ট্ সূত্র হেন্‌রী সূত্রের একটি অনুসিদ্ধান্ত মাত্র, সুতরাং সহজ ও সরল হেন্‌রি সূত্রকে লঘুদ্রবণের ভৌত রসায়নের মূল ভিত্তি বলিয়া ধরা হয়।

পরীক্ষার দ্বারা বাষ্পচাপের অবনমন নির্ধারণ (Experimental Determination of Lowering of Vapour Pressure) **:** বাষ্পচাপ অবনমনের মান সাধারণতঃ যেহেতু খুবই স্বল্প এবং বিশেষতঃ আমরা যেহেতু $(P_0 - P)$ অন্তরফলটি নির্ধারণ করিতে চাই, অতএব এমন পদ্ধতি অবলম্বন করিতে হইবে যাহা খুবই সূক্ষ্ম পরিমাপক্ষম, এবং উহা অন্তর-পরিমাপক (differential) ধরণের হওয়া বাঞ্ছনীয়, অর্থাৎ অন্তরফল সরাসরি পরিমাপ করা প্রয়োজন। নিম্নলিখিত পদ্ধতিসমূহ সাধারণতঃ সমধিক প্রচলিত :

(*i*) গ্যাস সম্পৃক্তকরণ পদ্ধতি (*Gas Saturation Method*)।

(*ii*) অন্তর-পরিমাপক টেন্সিমিটার পদ্ধতি (*Differential Tensimeter Method*)।

(*iii*) সমচাপীয় বাষ্পচাপ পদ্ধতি (*Isopiestic Vapour Pressure Method*)।

(*i*) গ্যাস সংপৃক্তকরণ পদ্ধতি (Gas Saturation Method) **:**

(i) উপরে উল্লিখিত (ii) ও (iii) নং পদ্ধতি দুইটি নিশ্চল পদ্ধতি (static

methods) ; পক্ষান্তরে, গ্যাস সম্পৃক্তকরণ পদ্ধতিটি গতীয় পদ্ধতির (dynamic method) একটি উৎকৃষ্ট উদাহরণ ; 71 নং চিত্রে ইহার যন্ত্রসজ্জা প্রদর্শিত হইল।

পরীক্ষণীয় দ্রবণপূর্ণ একাধিক ধৌত-বোতলের (চিত্রে একটি বোতল A প্রদর্শিত হইয়াছে) মধ্য দিয়া শুষ্ক বায়ুপ্রবাহ অতি মন্থরগতিতে চালিত করা হয় ; ইহার ফলে

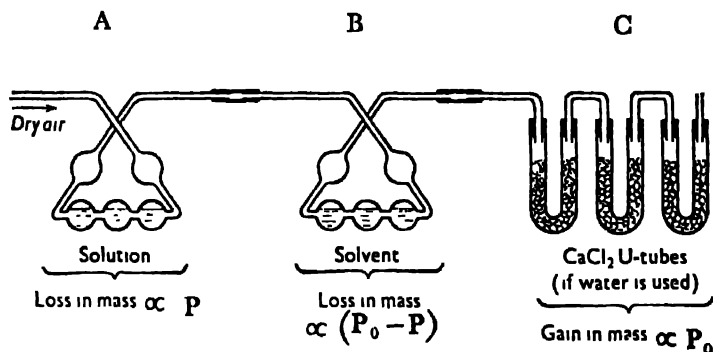



Fig 71 —বাষ্পচাপ-অবনমন নির্দ্ধারণের গ্যাস সংপৃক্তকরণ পদ্ধতি

বায়ুস্রোত দ্রবণের বাষ্প দ্বারা P চাপ পর্যন্ত সম্পৃক্ত হয় (P হইল দ্রবণের সম্পৃক্ত চাপ)। ধৌত-বোতলসমূহের ওজন-হ্রাসের পরিমাণ দ্রবণের বাষ্পচাপ, P-এর সমানুপাতিক হইবে।

এই বায়ুকে অতঃপর বিশুদ্ধ দ্রাবকপূর্ণ আর একটি ধৌত বোতলসমষ্টি, B-এর মধ্য দিয়া চালিত করা হয় ; কিছু পরিমাণ দ্রাবক বাষ্পীভূত হইয়া বায়ুর আংশিক বাষ্পচাপ P হইতে P_0 (অর্থাৎ, বিশুদ্ধ দ্রাবকের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ) পর্যন্ত বর্ধিত হয়। সুতরাং, এই বোতলসমষ্টির ওজন-হ্রাসের পরিমাণ (P_0-P)-এর সমানুপাতিক। সুতরাং ইহাও একটি অন্তর-পরিমাপক পদ্ধতি।

এই সম্পৃক্ত বায়ুর বাষ্প শোষণ করিবার উদ্দেশ্যে উহাকে এখন কোন উপযুক্ত শোষক পদার্থ (জলীয় বাষ্পের ক্ষেত্রে গলিত $CaCl_2$)-পূর্ণ আর একটি U-নলসমষ্টি, C এর মধ্য দিয়া চালিত করা হয়। এই নলসমষ্টির ওজন বৃদ্ধির পরিমাণ P_0, অর্থাৎ দ্রাবকের সংপৃক্ত বাষ্পচাপের সমানুপাতিক। সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{P_0-P}{P_0}=\frac{\text{B-এর ওজন হ্রাস}}{\text{C-এর ওজন বৃদ্ধি}}=\frac{\text{B-এর ওজন হ্রাস}}{\text{A ও B-এর মিলিত ওজন হ্রাস}}$$

অতএব, A ও B, অথবা B ও C-এর ওজন পরিমাপ করিলে উল্লিখিত সমীকরণটির সাহায্যে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন নির্ধারণ করা যাইতে পারে।

(*ii*) **টেন্সিমিটার** যন্ত্রটি মূলতঃ দুইটি গোলকের সমন্বয় মাত্র, যাহারা একটি তৈলপূর্ণ চাপ-পরিমাপক যন্ত্র দ্বারা পরস্পর সংযুক্ত থাকে (72 নং চিত্র)। গোলক দুইটির একটিতে দ্রবণ ও অপরটিতে বিশুদ্ধ দ্রাবক লওয়া হয়। এই উভয় গোলককেই একত্রে একটি বায়ু-নিষ্কাশন যন্ত্রের সহিত যুক্ত করা হয় এবং অতি সামান্য পরিমাণও কোন গ্যাস তরল দুইটিতে যেন দ্রবীভূত না থাকে সেই উদ্দেশ্যে উহাদের মৃদুভাবে ফুটানো হয়। এখন গোলক দুইটির সহিত বায়ু-নিষ্কাশন যন্ত্রের সংযোগ বন্ধ করিয়া দিয়া উহাদের পরস্পরকে চাপ-পরিমাপক যন্ত্রের মধ্য দিয়া সংযুক্ত করা হয়। এই অবস্থায় চাপ-পরিমাপক যন্ত্রটি হইতে বাষ্পচাপের অবনমন সরাসরি লক্ষ্য করা যায়।

(*iii*) দ্রবণের বাষ্পচাপ সম্পর্কিত পরীক্ষা-নিরীক্ষার ক্ষেত্রে **সমচাপীয় বাষ্পচাপ পদ্ধতিটি** একটি সর্বাধুনিক সংযোজন। এই পদ্ধতিতে দুইটি দ্রবণকে

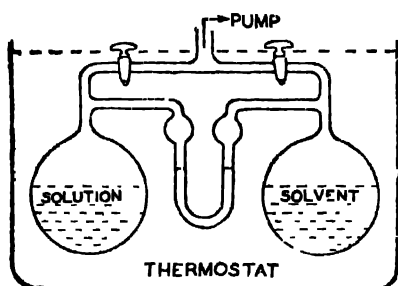



Fig 72—টেন্সিমিটার

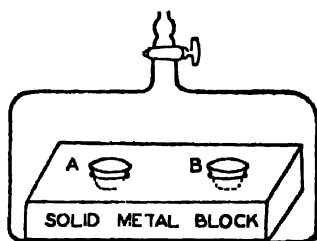



Fig 73—সমচাপীয় বাষ্পচাপ পদ্ধতি

অতি স্বল্পচাপবিশিষ্ট কোন আবদ্ধ স্থানে পরস্পরের তাপীয় সংস্পর্শে রাখা হয়; একটি দ্রবণের দ্রাব্য পদার্থটির বাষ্পচাপের মান অজ্ঞাত এবং অপর দ্রবণের দ্রাব্য পদার্থটি এমন লওয়া হয় যাহার বিভিন্ন গাঢত্বের দ্রবণের বাষ্পচাপের মান পূর্ব হইতেই জানা আছে (73 নং চিত্র)। উভয় দ্রবণের বাষ্পচাপ পরস্পর সমান (অর্থাৎ, মোলার গাঢত্ব সমান) না হওয়া পর্যন্ত কম গাঢত্বের (অর্থাৎ, অধিক বাষ্পচাপবিশিষ্ট) দ্রবণটি হইতে দ্রাবক-বাষ্প পাতিত হইয়া অধিক গাঢত্বের দ্রবণটিতে যুক্ত হইবে। এই অবস্থায় 'আসিল' দ্রবণ দুইটি পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকিবে এবং জ্ঞাত দ্রাব্যটির দ্রবণের গাঢ়ত্ব পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করিলে অজ্ঞাত দ্রাব্যটির দ্রবণের বাষ্পচাপ সহজেই জানা যাইতে পারে।

বাষ্পচাপ অবনমন হইতে আণবিক ওজন গণনা (Molecular Weight from Vapour Pressure Lowering) : ধরা যাক, M_2 আণবিক ওজনবিশিষ্ট ω_2 গ্রাম কোন দ্রাব্য পদার্থকে M_1 আণবিক ওজনবিশিষ্ট ω_1 গ্রাম কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত করা হইয়াছে। সুতরাং, দ্রাব্য পদার্থের মোলসংখ্যা, $n_2 = \omega_2/M_2$ এবং দ্রাবকের মোলসংখ্যা, $n_1 = \omega_1/M_1$। লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে

প্রযোজ্য রাউল্ট্ সূত্র সমীকরণে (13.3 নং সমীকরণে) উল্লিখিত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$\frac{P_0-P}{P_0}=\frac{n_2}{n_1}=\frac{\omega_2/M_2}{\omega_1/M_1}=\frac{\omega_2 M_1}{\omega_1 M_2} \quad (13.7)$$

সুতরাং, কোন দ্রবণের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন জানা থাকিলে এবং দ্রবণটির দ্রাবক ও দ্রাব্যের ওজন পরিমাণ জানিলে উল্লিখিত সমীকরণের সাহায্যে দ্রাব্য পদার্থটির আণবিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন পরিমাপের পরীক্ষাগত অসুবিধার জন্য এই পদ্ধতিটির ব্যবহার অপেক্ষাকৃত সীমিত।

বেঞ্জিনকে দ্রাবক হিসাবে ব্যবহার করিয়া এই পদ্ধতির সাহায্যে ন্যাপথালিনের (আণবিক ওজন, 128) আণবিক ওজন নির্ণয় নিম্নের তালিকায় প্রদর্শিত হইয়াছে।

ন্যাপথালিন (গ্রাম)	বেঞ্জিন (গ্রাম)	বেঞ্জিন (মোল-সংখ্যা)	বাষ্পচাপ (মি. মি.)	আণবিক ওজন (গণনাকৃত মান)
0.0000	26.53	0.340	639.85	—
0.7913	,,	,,	628.7	131.3
1.3141	,,	,,	621.6	131.7
1.8411	,,	,,	614.5	131.3
2.3446	,,	,,	607.4	129.2
3.3453	,,	,,	594.3	128.5

শিক্ষার্থীগণের পক্ষে বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, উপরোক্ত সমীকরণে যে M_1 ব্যবহার করা হইয়াছে, তাহা তরল দ্রাবকটির আণবিক ওজন নহে, উহার বাষ্পের আণবিক ওজন। সুতরাং, জল, অ্যাসেটিক অ্যাসিড ইত্যাদির ন্যায় অতি অধিক মাত্রায় সংযোজিত (asso.iated) দ্রাবকও এইরূপ নির্ধারণ কার্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে, কারণ উহাদের বাষ্প সাধারণতঃ এত স্বল্পমাত্রায় সংযোজিত অবস্থায় থাকে যে, উহার দ্বারা পরীক্ষার ফলাফল বিশেষ প্রভাবিত হয় না।

উদাহরণ 5. 20°C তাপমাত্রায় ইথারের বাষ্পচাপ হইল 442 মি. মি. পারদ। 50 গ্রাম ইথারে 6.1 গ্রাম পরিমাণ একটি পদার্থ দ্রবীভূত করিলে বাষ্পচাপ হ্রাস পাইয়া 410 মি. মি. হয়। পদার্থটির আণবিক ওজন কত? (ইথারের আণবিক ওজন, 74)।

এই ক্ষেত্রে,

$P_0=442$ মি. মি.

$P=410$ মি. মি.

$n_2=\frac{\omega_2}{M_2}=\frac{6.1}{M_2}$

$n_1=\frac{\omega_1}{M_1}=\frac{50}{74}$

রাউল্ট্ সূত্র সমীকরণে $\left(\frac{P_0-P}{P_0}=\frac{n_2}{n_1}\right)$ এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$\frac{442-410}{442}=\frac{6.1\times74}{M_2\times50}, \text{ অর্থাৎ, } M_2=124.4$$

আরও সঠিক সমীকরণটি (13.1 নং সমীকরণ)

$$\frac{P_0-P}{P_0}=\frac{n_2}{n_1+n}$$ ব্যবহার করিলে আমরা পাই $M_2=115.4$

(২) স্ফুটনাংক বৃদ্ধি (Elevation of Boiling Point)

তাত্ত্বিক আলোচনা (Theoretical): যে-কোন দ্রবণের বাষ্পচাপ যেহেতু বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম, অতএব সহজেই বুঝা যায়, যে-কোন দ্রবণ বিশুদ্ধ দ্রাবকের স্ফুটনাংক অপেক্ষা অধিক তাপমাত্রায় ফুটিবে।

'দ্রবণ ও দ্রাবকের' বাষ্পচাপ চিত্ররূপের (74 নং চিত্র) সাহায্যে এই বিষয়টি আরও স্পষ্টভাবে বুঝা যাইতে পারে। AB ও DF রেখা দুইটি তাপমাত্রার সহিত যথাক্রমে বিশুদ্ধ দ্রাবক ও দ্রবণের বাষ্পচাপের পরিবর্তন নির্দেশ করে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, DF রেখাটির অবস্থান AB রেখার অপেক্ষাকৃত নীচে, কারণ যে-কোন তাপমাত্রায় যে-কোন দ্রবণের বাষ্পচাপ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম হইয়া থাকে। এখন, আমরা জানি, যে তাপমাত্রায় কোন তরলের বাষ্পচাপ বাহ্যিক চাপের সমান হয় তাহাই হইল ঐ তরলটির স্ফুটনাংক। ধরা যাক, বাহ্যিক চাপের মান হইল P_0, সুতরাং, চিত্র অনুযায়ী দ্রাবক ও দ্রবণের স্ফুটনাংক হইল যথাক্রমে T_0 ও T। চিত্র হইতে স্পষ্টই দেখা যাইতেছে যে T_0-এর মান T অপেক্ষা কম। সুতরাং বিশুদ্ধ দ্রাবকের স্ফুটনাংক অপেক্ষা দ্রবণের স্ফুটনাংকের মান অধিক হইয়া থাকে এবং এই তথ্যটি দ্রাব্য পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণে প্রয়োগ করা যাইতে পারে।

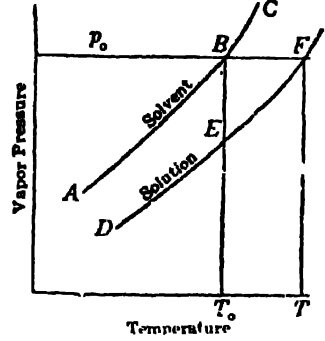



Fig 74—স্ফুটনাংক বৃদ্ধির নীতি

স্ফুটনাংক বৃদ্ধির রাউল্ট্ সূত্র (Raoult's Law for the Elevation of Boiling Point) : ব্ল্যাগডেন (Blagden, 1788) ও অন্যান্য অনেক বিজ্ঞানী এই বিষয়ে সর্বপ্রথম গবেষণা আরম্ভ করেন, কিন্তু পরবর্তীকালে বিজ্ঞানী রাউল্ট্ (Raoult, 1871) ও বেক্‌ম্যান (Beckmann, 1889) ব্যাপক গবেষণা দ্বারা এই বিষয়ে বহু পরীক্ষামূলক তথ্যাদি নির্ধারণ করিতে সক্ষম হন, যাহা নিম্নলিখিত স্ফুটনাংক বৃদ্ধির রাউল্ট্ সূত্র নামে পরিচিত :—

প্রথম সূত্র : যে-কোন দ্রবণের স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান দ্রবীভূত পদার্থের গাঢ়ত্বের (মোলালিটি) সমানুপাতিক, অর্থাৎ

$$\Delta T_b \propto C_m \text{ অর্থাৎ } \Delta T_b = K_b C_m \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots (13.8)$$

এই সমীকরণে C_m হইল দ্রবণটির মোলাল গাঢত্ব (২১৪ পৃষ্ঠায় 11.2 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য) এবং K_b হইল একটি ধ্রুবক রাশি যাহাকে স্ফুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি (molal elevation of boiling point) বলা হয়।

দ্বিতীয় সূত্র : সম-আণবিক পরিমাণ বিভিন্ন পদার্থ একই পরিমাণ কোন সুনির্দিষ্ট দ্রাবকে দ্রবীভূত করিলে স্ফুটনাংক একই পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে।

আলোচ্য অধ্যায়ের অন্যান্য সূত্রের ন্যায় এই সূত্রগুলিও কেবলমাত্র অ-তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

স্ফুটনাংক বৃদ্ধির সমীকরণ (Equation for Boiling Point Elevation) :

মনে করা যাক, w_1 গ্রাম পরিমাণ কোন দ্রাবকে M_2 আণবিক ওজনবিশিষ্ট কোন দ্রাব্য পদার্থের w_2 গ্রাম পরিমাণ দ্রবীভূত করা হইয়াছে। সুতরাং, দ্রাব্য পদার্থটির মোল-সংখ্যা হইল w_2/M_2। স্ফুটনাংক বৃদ্ধি ঘটিত আলোচনায় দ্রবণের গাঢ়ত্বকে প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকে দ্রবীভূত দ্রাব্যের মোল-সংখ্যা (**মোলাল গাঢ়ত্ব**) দ্বারা প্রকাশ করাই সাধারণ রীতি। যেহেতু w_1 গ্রাম দ্রাবকে w_2/M_2 মোল দ্রাব্য দ্রবীভূত করা হইয়াছে, অতএব 1000 গ্রাম দ্রাবকে $\dfrac{w_2}{M_2 \times w_1} \times 1000$ মোল দ্রাব্য আছে, অর্থাৎ দ্রবণের মোলাল গাঢ়ত্ব, $C_m = \dfrac{w_2 \times 1000}{M_2 \times w_1}$। স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান যদি ΔT হয়, তাহা হইলে রাউল্ট্ সূত্র, $\Delta T_b = K_b C_m$, অনুসারে লেখা যাইতে পারে :

$$\Delta T_b = K_b \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times M_2} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (13.8a)$$

এই সমীকরণে w_2=দ্রাব্যের গ্রাম পরিমাণ, w_1=দ্রাবকের গ্রাম পরিমাণ, M_2= দ্রাব্যের আণবিক ওজন, এবং K_b হইল নির্দিষ্ট দ্রাবকটির বৈশিষ্ট্যসূচক একটি ধ্রুবক রাশি যাহাকে **স্ফুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি** (Molal elevation of boiling point) অথবা **আণবিক স্ফুটনাংক ধ্রুবক** (Molecular boiling point constant) অথবা **স্ফুটনাংক ধ্রুবক** (Ebullioscopic constant) বলা হয়।

আণবিক স্ফুটনাংক ধ্রুবক (Molecular Boiling Point Constant) **:** উপরোক্ত সমীকরণটিতে $C_m=1$ বসাইলে K_b ধ্রুবক রাশিটির ভৌত তাৎপর্য সহজেই প্রতীয়মান হয়, কারণ এই অবস্থায় আমরা পাই $\Delta T = K_b$। সুতরাং, **প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকে এক মোল পরিমাণ দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত থাকিলে দ্রাবকের স্ফুটনাংক যে পরিমাণ বৃদ্ধি পায়, তাহাই হইল দ্রাবকটির স্ফুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি, K_b। K_b-এর তাত্ত্বিক মানের জন্য সমীকরণ 13.9 দ্রষ্টব্য।**

স্ফুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি (প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকের ক্ষেত্রে)

দ্রাবক	স্ফুটনাংক, °C	K_b (পরীক্ষালব্ধ মান)	K_b (13.9 নং সমীকরণ অনুযায়ী গণনাকৃত মান)
জল	100	0.52	0.515
ক্লোরোফর্ম	61.2	3.88	3.88
বেঞ্জিন	80.2	2.57	2 61
ইথাইল অ্যালকোহল	78.3	1.15	1 19

স্ফুটনাংক বৃদ্ধির তাপগতীয় প্রতিপাদন : Fig. 74 লক্ষ্য করিলে বুঝা যাইবে যে —

$$BF = \text{স্ফুটনাংক বৃদ্ধি} = \Delta T$$

$$BE = \text{বাষ্পচাপ অবনমন} = \Delta P$$

যেহেতু স্ফুটনাংক বৃদ্ধি (ΔT) ও বাষ্পচাপ অবনমন (ΔP) খুবই অল্প, আমরা BEF-কে একটি ত্রিভুজ বলিয়া মনে করিতে পারি এবং আমরা এই দ্রবণের ক্ষেত্রে ক্লাপেরণ সূত্র (সমী. 10.43) প্রয়োগ করিতে পারি। সেক্ষেত্রে $dP = \Delta P$ ও $dT = \Delta T$ ধরিতে পারি। সুতরাং, ক্লাপেরণ সমীকরণ অনুসারে এক মোলের ক্ষেত্রে আমরা লিখিতে পারি—

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \quad \frac{dP}{dT} \quad \frac{L}{T(V_g - V_l)} \quad T_b V_g \qquad [\text{যেহেতু } V_g >> V_l]$$

কিন্তু, $P_0 V_g = RT$, এবং, $\Delta P = P_b - P$ ও $T_b = T$

$$\therefore \frac{P_o - P}{\Delta T} = \frac{LP_o}{RT^2}$$

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \cdot \frac{P_o - P}{P_o} \qquad \text{(ক)}$$

কিন্তু রাউল্ট্‌ সূত্র (সমীকরণ 13.2) অনুসারে $\frac{P_o - P}{} = X_2$

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \cdot X_2 \qquad \text{(খ)}$$

সুতরাং, লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে স্ফুটনাংক বৃদ্ধি আপেক্ষিক বাষ্প চাপ অবনমনের সহিত (কিম্বা মোল ভগ্নাংশের সহিত) সমানুপাতিক। ইহা সহজেই দেখানো যায় যে, লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে মোল ভগ্নাংশ (X_2) এবং মোলার গাঢ়তার (C_m) সম্পর্ক নিম্নরূপ :

$$X_2 = C_m \times \frac{M_1}{1000}$$ (পৃঃ ২৮৯) সুতরাং আমরা পাই —

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000\ L/M_1} C_m$$

$R = 2$ ক্যালরি এবং $L/M_1 = l$ লীনতাপ (প্রতি গ্রাম) বসাইলে আমরা পাই—

$$\Delta T = \left(\frac{0{\cdot}002\ T^2}{l}\right) C_m = K_b C_m \qquad \ldots \quad \ldots \qquad (13.8b)$$

সুতরাং আমরা, স্ফুটনাংক বৃদ্ধির রাউল্ট্‌ সূত্র তাপগতীয়ভাবে প্রতিপাদন করিলাম এবং দেখাইলাম যে, ধ্রুবক K_b-এর মান নিম্নরূপ।

$$K_b = \frac{0{\cdot}002\ T^2}{l} \qquad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \qquad (13.9)$$

২৭৬ পৃষ্ঠার তালিকায় দেখা যাইবে যে, এই তত্ত্বীয় মানের সহিত পরীক্ষা নির্ধারিত মানের বেশ সঙ্গতি আছে।

পরীক্ষার দ্বারা স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান নির্ধারণ : বেক্‌মান পদ্ধতি (Experimental Determination of Elevation of Boiling Point : Beckmann's Method) :—বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান নির্ণয়ে নিম্নলিখিত অসুবিধা লক্ষ্য করা যায় :—

(ক) যেহেতু স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান সাধারণতঃ অতি স্বল্প হইয়া থাকে, অতএব এমন থার্মোমিটার ব্যবহার করা প্রয়োজন যাহার দ্বারা এক ডিগ্রীর অতি স্বল্প ভগ্নাংশও সঠিকভাবে পরিমাপ করা যাইতে পারে।

(খ) তরলটি বাষ্পের সহিত দ্রুত সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় না, এবং এই কারণে যথেষ্ট সতর্কতা অবলম্বন না করিলে **অতি-উত্তপ্তীকরণের** সম্ভাবনা থাকিয়া যায়।

দ্রাবকের তুলনায় দ্রবণের অতি-উত্তপ্তীকরণের সম্ভাবনা অপেক্ষাকৃত অধিক ; কারণ, যে-কোন তরলের স্ফুটনাংক নির্ণয়ের জন্য থার্মোমিটারটিকে তরলের বাষ্পের সংস্পর্শে রাখাই যদিও সাধারণ রীতি, কিন্তু দ্রবণের স্ফুটনাংক পরিমাপ করিতে হইলে থার্মোমিটারটিকে দ্রবণের মধ্যেই নিমজ্জিত রাখিতে হয়। ফুটন্ত দ্রবণ হইতে যে বাষ্প উত্থিত হয় তাহা দ্রাবকের বাষ্প, সুতরাং থার্মোমিটারটিকে বাষ্পের মধ্যে রাখিলে উহা যে তাপমাত্রা পরিমাপ করিবে তাহা প্রকৃতপক্ষে বাষ্পের ঘনীভবন তাপমাত্রা, অর্থাৎ দ্রাবকের স্ফুটনাংক তাপমাত্রা।

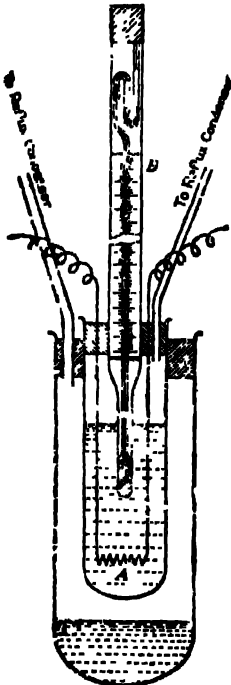



Fig. 75—বেক্‌মান যন্ত্র

যন্ত্রের বর্ণনা : বেক্‌মান যন্ত্রের প্রাথমিক রূপটি ইদানীং প্রায় অপ্রচলিত হইয়া পড়িয়াছে এবং এই কারণে এখানে কেবল মাত্র আধুনিক উন্নততর রূপটি বর্ণনা করা হইতেছে। উভয়ের প্রধান পার্থক্য এই যে, আধুনিক উন্নত ধরণের বেক্‌মান যন্ত্রে গ্যাস-বার্ণারের পরিবর্তে তড়িৎপ্রবাহের সাহায্যে উত্তপ্তীকরণ নিষ্পন্ন করা হয় ; ইহাকে নিয়ন্ত্রিত করা অপেক্ষাকৃত সহজ এবং ইহাতে অতি-উত্তপ্তীকরণের সম্ভাবনা কম। ব্যবহৃত যন্ত্রসজ্জা 75নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। দুইটি পরীক্ষানলের একটিকে অপরটির মধ্যে স্থাপন করা হয় এবং বাষ্পের নিষ্ক্রমণ রোধের উদ্দেশ্যে উহাদের সহিত শীতক (condenser) যুক্ত করা হয়। ভিতরের

নলটিই প্রকৃত স্ফুটনাংক নল; উহার সহিত একটি বেক্‌মান থার্মোমিটার সংযুক্ত থাকে এবং তড়িৎপ্রবাহ দ্বারা উহাকে উত্তপ্ত করিবার ব্যবস্থা (তার কুণ্ডলী A) রাখা হয়।

পরীক্ষা : ভিতরের নলটিকে কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ বিশুদ্ধ তরল দ্বারা পূর্ণ করা হয়, যাহাতে থার্মোমিটারের বাল্‌বটি তরলে পুরাপুরি নিমজ্জিত থাকে। বুদ্‌বুদ্ উৎপাদনের সুবিধার উদ্দেশ্যে কয়েকটি ছোট ছোট প্লাটিনাম বা কাঁচখণ্ড তরলের মধ্যে রাখা হয়। বাইরের আবরণীটি মৃদু ফুটন্ত অবস্থায় কিছু পরিমাণ বিশুদ্ধ দ্রাবক দ্বারা পূর্ণ করা হয়। তারকুণ্ডলীটির মাধ্যমে এমন নিয়ন্ত্রিত মাত্রায় তড়িৎপ্রবাহ পাঠানো হয় যাহাতে তরলটি অবাধে মসৃণ গতিতে ফুটিতে থাকে। স্থিরাবস্থা উপনীত হইলে প্রতি ডিগ্রীর শতাংশিক ভাগে অংশাঙ্কিত থার্মোমিটারটির পাঠ লক্ষ্য করা হয়। অতঃপর যন্ত্রটিকে কিছুটা ঠাণ্ডা করিয়া কোন নির্দিষ্ট জ্ঞাত ওজন-পরিমাণ দ্রাব্য পদার্থ পার্শ্বনল দিয়া প্রবেশ করানো হয়, এবং উহা সম্পূর্ণ দ্রবীভূত হইবার পর পূর্বোক্ত পদ্ধতিতে দ্রবণের স্ফুটনাংক পুনরায় পরিমাপ করা হয়। থার্মোমিটারের দুইটি পাঠের অন্তরফল হইতে স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান (ΔT) পাওয়া যায়।

কট্‌রেল যন্ত্র (Cotrell's Apparatus) : বেক্‌মান যন্ত্র এবং এই ধরণের অন্যান্য অনুরূপ যন্ত্রের কয়েকটি মূলগত ত্রুটির দরুণ উহাদের ব্যবহারে স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান সঠিকভাবে পরিমাপ করা সম্ভব হয় না। এই সকল যন্ত্রের প্রধান ত্রুটি হইল এই যে, উহারা অতি উত্তপ্তীকরণের সম্ভাবনা পুরাপুরি রোধ করিতে পারে না, এবং দ্বিতীয়তঃ, থার্মোমিটারের বাল্‌বটি তরলের মধ্যে নিমজ্জিত করিয়া রাখিবার ফলে অতিরিক্ত উদ্‌স্থৈতিক (Hydrostatic) চাপ সৃষ্টি হয় এবং তাহার ফলে থার্মোমিটার দ্বারা নির্দেশিত তাপমাত্রা প্রকৃত স্ফুটনাংক অপেক্ষা সাধারণতঃ অধিক হইয়া থাকে; অনেক ক্ষেত্রে এমন কি 0.1°C পর্যন্ত পার্থক্য লক্ষিত হইতে পারে।

বিজ্ঞানী কট্‌রেল সম্পূর্ণ নূতন ধরণের যে অভিনব স্ফুটনাংক যন্ত্র উদ্ভাবন করেন অন্যান্য যন্ত্রের তুলনায় তাহার উপযোগিতা সর্বাধিক, এবং মূলতঃ এই যন্ত্রটির যথেষ্ট উন্নতিসাধনের ফলেই আণবিক ওজন নির্ধারণের উদ্দেশ্যে স্ফুটনাংক পদ্ধতির ব্যবহার উত্তরোত্তর বৃদ্ধি পাইতেছে। এই পদ্ধতির ব্যবহারে কয়েকটি বিশেষ সুবিধা হইল :—উপযুক্ত দ্রাবক নির্বাচনের ব্যাপকতর ক্ষেত্র, হিমমিশ্রণ ব্যবহারের অসুবিধা হইতে অব্যাহতি, অধিক দ্রাব্যতা এবং সহজে দ্রবণ প্রস্তুতি, ইত্যাদি। অবশ্য, একটি অসুবিধা হইল এই যে, স্ফুটনাংকের মান বাহ্যিক চাপের সামান্যতম পরিবর্তনের

উপরেও বিশেষভাবে নির্ভরশীল এবং এই কারণে পরীক্ষাকালে ব্যারোমিটারের পাঠ যাহাতে পরিবর্তিত না হয় সেই বিষয়ে সুনিশ্চিত হওয়া প্রয়োজন।

Fig. 76—
কট্রেল যন্ত্র

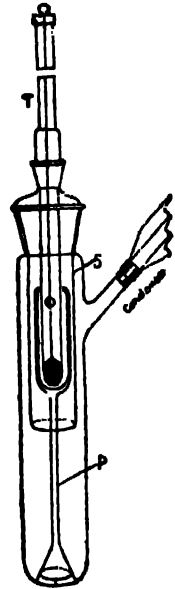
কট্রেল যন্ত্রের একটি নক্সা 76 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। এই যন্ত্রে থার্মোমিটারের কুণ্ডটিকে দ্রাবকের উপরিস্থিত গ্যাসীয় দশায় রাখা হয় এবং তরলকে পাম্প করিয়া ক্রমাগত উপরে প্রেরণ করিবার এমন একটি বিশেষ ব্যবস্থা (P) আছে যাহাতে থার্মোমিটার-কুণ্ডটি সর্বদা তরলের একটি পাতলা আস্তরণ দ্বারা পরিবেষ্টিত থাকে। তরল পাম্প করিবার এই বিশেষ ব্যবস্থাটি বিজ্ঞানী কট্রেলের একটি বিশিষ্ট অবদান এবং ইহা প্রকৃতপক্ষে একটি উল্টানো ফানেল মাত্র, যাহার উর্দ্ধমুখটি তিনটি প্রশাখায় বিভক্ত হইয়া থার্মোমিটার-কুণ্ডটির প্রায় সংস্পর্শে শেষ হইয়াছে। ক্ষুদ্রাকার বার্ণারের সাহায্যে উত্তপ্তীকরণ শুরু হইবামাত্র পরিচলন (convection) হেতু তরলটি গ্যাসীয় বুদ্‌বুদ্ সহ P-এর মাধ্যমে উপরে উঠিতে আরম্ভ করে এবং থার্মোমিটার-কুণ্ডের সংস্পর্শে আসিয়া পুনরায় নীচে নামে। তাপমাত্রা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইয়া অবশেষে স্ফুটনাংক তাপমাত্রায় স্থির হয়। জ্ঞাত ওজন-পরিমাণ দ্রাব্য পদার্থ পার্শ্বনল দিয়া ভিতরে প্রবেশ করাইয়া পুনরায় থার্মোমিটারের পাঠ লওয়া হয় এবং এই দুইটি পাঠের অন্তর-ফলই হইল স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান। থার্মোমিটার সহ সমগ্র পাম্পিং ব্যবস্থাটিকে একটি নল (S) দ্বারা পরিবেষ্টিত করিয়া রাখা হয় যাহাতে উহারা শীতকনল হইতে নিম্নগামী শীতল তরলের সংস্পর্শে না আসে।

বেক্‌মান থার্মোমিটার (Beckmann Thermometer): তাপমাত্রার স্বল্প পার্থক্য পরিমাপ করিবার উদ্দেশ্যে বিজ্ঞানী বেক্‌মান এইরূপ থার্মোমিটার উদ্ভাবন করেন এবং এইজন্য ইহাকে অন্তর-পরিমাপক থার্মোমিটার (Differential thermometer) বলা হয়। এইরূপ থার্মোমিটারের একটি নক্সা 77 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। একটি বৃহদাকার কুণ্ডের সহিত সংযুক্ত অতি সূক্ষ্ম কৈশিক নলের শীর্ষপ্রান্তে একটি পারদ-আধার যুক্ত থাকে। দীর্ঘ থার্মোমিটার নলটি মাত্র 5 বা 6 ডিগ্রীতে বিভক্ত করা হয়

Fig. 77—
বেক্‌মানের থার্মোমিটার

এবং প্রতি ডিগ্রী আবার 100 ভাগে অংশাঙ্কিত থাকে। প্রথমে কিছু পরিমাণ পারদকে উপরিস্থিত আধারটিতে প্রবাহিত করাইয়া পারদস্তম্ভের সহিত কৈশিক নলের সংযোগ বিচ্ছিন্ন করা হয়, যাহাতে দ্রাবকের স্ফুটনাংক পরিমাপ কালে পারদস্তম্ভ স্কেলের অপেক্ষাকৃত নিম্নতর অংশে আবদ্ধ থাকে। দ্রবণের স্ফুটনাংক পরিমাপকালে পারদস্তম্ভ যাহাতে স্কেলের বাহিরে চলিয়া না যায় তাহার জন্য এই প্রাথমিক ব্যবস্থা অবলম্বন করা অত্যাবশ্যক, এবং প্রত্যেক তরলের ক্ষেত্রে থার্মোমিটারে পারদের পরিমাণ এইভাবে নিয়ন্ত্রণের প্রক্রিয়াকে **বেক্‌মান থার্মোমিটারের উপযোগীকরণ** (Setting the Beckmann Thermometer) বলা হয়।

স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান হইতে আণবিক ওজন গণনা (Molecular Weight from B. P. Elevation) : কোন জ্ঞাত মাত্রার দ্রবণের স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান পরিমাপ করিলে 13.8*a* নং সমীকরণ, অর্থাৎ

$$\Delta T = K_b \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times M_2}$$

সমীকরণটিতে দ্রাব্য পদার্থের আণবিক ওজন, M_2 ব্যতীত অপর সকল পদগুলির মান পরীক্ষার দ্বারা জানা যায়, সুতরাং M_2 এর মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। কোন নির্দিষ্ট তরলের K_b-এর মান জ্ঞাত আণবিক ওজনবিশিষ্ট কোন পদার্থের ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা নির্ধারণ করা যাইতে পারে, অথবা 13·9 নং সমীকরণটির সাহায্যে তত্ত্বগতভাবে উহার মান গণনা করা যাইতে পারে।

গাণিতিক উদাহরণ :

উদাহরণ 6. বেক্‌মান লক্ষ্য করেন যে, 1.065 গ্রাম আয়োডিন 30.14 গ্রাম ইথারে দ্রবীভূত করিলে উহার স্ফুটনাংকের মান 0.296°C বৃদ্ধি পায়। ইথারের আণবিক স্ফুটনাংক ধ্রুবক হইল 2.11°C। আয়োডিনের আণবিক ওজন গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে, $\Delta T = 0.296$; $w_2 = 1.065$; $w_1 = 30.14$, $K_b = 2.11$

$\Delta T = K_b \times \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times M_2}$ সমীকরণটিতে উপরোক্ত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$0.296 = 2.11 \times \frac{1.065 \times 1000}{30.14 \times M_2}$ অর্থাৎ, $M_2 = 251.9$

সুতরাং ইথারে আয়োডিনের আণবিক ওজন হইল 251.9।

উদাহরণ 7. 42.02 গ্রাম বেঞ্জিনে কোন পদার্থের 0.5042 গ্রাম পরিমাণ দ্রবীভূত করিলে দ্রবণটি 80·175°C তাপমাত্রায় ফোটে। বেঞ্জিনের স্ফুটনাংক এবং বাষ্পীভবনের লীন-তাপ হইল যথাক্রমে 80.0°C এবং 94 ক্যালরি প্রতি গ্রাম। দ্রাব্য পদার্থটির আণবিক ওজন গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে প্রথমে K_b-এর মান গণনা করিতে হইবে।

$$K_b = \frac{0.002T^2}{l} = \frac{0.002 \times (353)^2}{94} = 2.65$$

13.7 নং সমীকরণ $\left(\Delta T = K_{b} \frac{w_2 \times 100}{w_1 \times 14} \right)$ হইতে আমরা পাই :

$0.175 = 2.65 \times \frac{0.5042 \times 1000}{42.02 \times M_2}$ অর্থাৎ, আণবিক ওজন, $M_2 = 181.9$

(৩) হিমাংক অবনমন (Depression of Freezing Point : Cryoscopy)

তাত্ত্বিক আলোচনা (Theoretical) : বিশুদ্ধ দ্রাবক অপেক্ষা দ্রবণের বাষ্পচাপ যেহেতু কম, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, উহার হিমাংকের মানও দ্রাবকের হিমাংক অপেক্ষা কম হইবে। দ্রবণ ও দ্রাবকের বাষ্পচাপের গ্রাফ পর্যবেক্ষণ করিলে দেখা যাইবে যে, প্রথমোক্ত লেখটি শেষোক্তটির নিম্নে অবস্থিত, কারণ একই তাপমাত্রায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ দ্রবণের তুলনায় অপেক্ষাকৃত অধিক হইয়া থাকে।

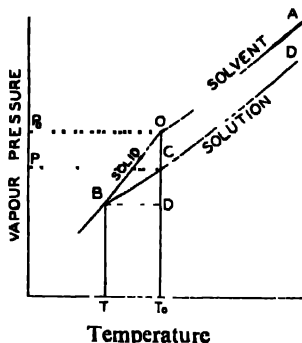



Fig. 78—হিমাংক-অবনমন

যে তাপমাত্রায় কোন পদার্থের কঠিন ও তরল আকার পরস্পর সহাবস্থান করিতে পারে তাহাকে ঐ পদার্থটির হিমাংক বলা হয়, অর্থাৎ হিমাংক হইল সেই তাপমাত্রা যে তাপমাত্রায় পদার্থটির কঠিন ও তরল আকারের বাষ্পচাপের মান পরস্পর সমান ; নতুবা উচ্চতর বাষ্পচাপ বিশিষ্ট দশাটি সম্পূর্ণ অন্তর্হিত হইয়া নিম্নতর বাষ্পচাপ বিশিষ্ট দশায় রূপান্তরিত হইত এবং ইহার ফলে কঠিন ও তরলের সাম্যাবস্থা সম্পূর্ণ অসম্ভব হইত। সুতরাং হিমাংকের নিম্নলিখিত রূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে : কঠিন ও তরলের বাষ্পচাপ-লেখ দুটি যে তাপমাত্রায় পরস্পর মিলিত হয়, তাহাই হইল পদার্থটির হিমাংক।

স্পষ্টতঃই দেখা যাইতেছে যে, 76 নং চিত্রে O বিন্দুটি হইল বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাংক, কারণ কঠিন ও তরল দ্রাবকের বাষ্পচাপ-লেখদ্বয়, যথাক্রমে BO ও OA এই বিন্দুতে পরস্পরকে ছেদ করিয়াছে। অনুরূপভাবে, B বিন্দুটি হইল দ্রবণের হিমাংক, কারণ দ্রবণের বাষ্পচাপ-লেখ DC এই বিন্দুতে কঠিন দ্রাবকের বাষ্পচাপ-লেখ OB-কে ছেদ করিয়াছে। ইহা স্পষ্টই দেখা যাইতেছে যে, B বিন্দুতে তাপমাত্রার মান T, O-বিন্দুতে তাপমাত্রার মান T_0 অপেক্ষা কম ; ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে, বিশুদ্ধ দ্রাবক অপেক্ষা দ্রবণ অপেক্ষাকৃত কম তাপমাত্রায় কঠিনীভূত হয়।

হিমাংকের অবনমন সম্পর্কিত রাউল্ট্ সূত্র (Raoult's Laws on Freezing Point Depression) : এই বিষয়ে সর্বপ্রথম পরীক্ষানিরীক্ষা আরম্ভ করেন বিজ্ঞানী ব্ল্যাগডেন (Blagden, 1788) এবং তিনি হিমাংকের অবনমন ও গাঢ়ত্বের মধ্যে একটি সমানুপাতিক সম্পর্ক মোটামুটিভাবে প্রতিপন্ন করেন। বিজ্ঞানী রাউল্ট্ (Raoult, 1882-1884) চূড়ান্ত সতর্কতার সহিত এই বিষয়ে ব্যাপক গবেষণা করেন এবং নিম্নলিখিত সূত্র দুইটিতে উপনীত হন, যাহা হিমাংকের অবনমন সম্পর্কিত রাউল্ট্ সূত্র নামে পরিচিত।

1 নং সূত্র : দ্রবীভূত দ্রাব্য পদার্থ দ্বারা দ্রাবকের হিমাংকের অবনমনের মান দ্রবীভূত পদার্থটির গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক ($\Delta T_f \propto C_m$)।

2 নং সূত্র : একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ কোন দ্রাবকে বিভিন্ন দ্রাব্য পদার্থের সম-আণবিক পরিমাণ দ্রবীভূত করিলে উহার হিমাংক সম-পরিমাণ হ্রাস পায়।

এই সূত্র প্রয়োগের সর্তগুলি লক্ষ্য করা প্রয়োজন :—

(i) সূত্রটি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য,

(ii) দ্রাব্যটি অ-তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ হইতে হইবে ;

(iii) কঠিনীভবনকালে কেবল মাত্র বিশুদ্ধ দ্রাবকটি পৃথগীভূত হইতে হইবে। কঠিন দশাটি যদি মিশ্রণ হয় তাহা হইলে রাউল্ট্ সূত্রটি প্রযোজ্য হইবেই না, উপরন্তু এরূপ ক্ষেত্রে হিমাংক হ্রাস না পাইয়া বৃদ্ধি পাইতেও পারে।

হিমাংক অবনমনের সমীকরণ (Equation of Freezing Point Depression) **:** হিমাংকের অবনমন সম্পর্কিত সূত্রগুলি স্ফুটনাংক বৃদ্ধির সূত্রসমূহের সম্পূর্ণ অনুরূপ এবং উহাদের সমীকরণগুলিও পরস্পর সম্পূর্ণ সদৃশ। C_m গাঢ়ত্ববিশিষ্ট কোন দ্রবণের হিমাংকের অবনমনের মান যদি $\triangle T_f$ হয়, তাহা হইলে আমরা পাই :

$$\triangle T_f \propto C_m \text{, অর্থাৎ } \triangle T_f = K_f C_m \quad \ldots \quad \ldots \quad (13.10)$$

এই সমীকরণে K_f হইল একটি ধ্রুবকরাশি, যাহাকে বলা হয় **হিমাংকের মোলাল অবনমন** (molal depression of freezing point, or, cryoscopic constant)। আমরা জানি (সমীকরণ নং 11 2, পৃ: ২১৪ ; কিম্বা পৃ: ২৭৬ দ্রষ্টব্য)

$$\text{মোলাল গাঢ়ত্ব, } C_m = \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times M_2}$$

উল্লিখিত সমীকরণে C_m-এর এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$\triangle T_f = K_f \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times M_2} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (13.11)$$

এই সমীকরণে, w_2=দ্রাব্য পদার্থের গ্রাম পরিমাণ ; w_1=দ্রাবকের গ্রাম পরিমাণ ; M_2=দ্রাব্য পদার্থের আণবিক ওজন; এবং, K_f=মোলাল হিমাংক ধ্রুবক।

K_f-এর সংজ্ঞা : 13.10 নং সমীকরণ হইতে ইহা সহজেই দেখান যায় যে,

হিমাংকের মোলাল অবনমন (প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকের ক্ষেত্রে)

দ্রাবক	গলনাংক (°C)	K_f (পরীক্ষামূলক মান)	K_f (13·17 নং সমীকরণের ভিত্তিতে গণনাকৃত মান
জল	0°	1.85	1 86
বেঞ্জিন	5°	5 12	5 07
অ্যাসেটিক অ্যাসিড	17°	3 9	3 82
ফেনল	40°	5 3	5 05
ফর্মিক অ্যাসিড	8°	2 8	—
ক্যাম্ফর	178°	40 0	—

1000 গ্রাম দ্রাবকে 1 মোল দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত করিলে দ্রবণের হিমাংকের যে অবনমন হয় তাহাই হইল দ্রাবকটির মোলাল হিমাংক ধ্রুবক (K_f)। কয়েকটি সাধারণ দ্রাবকের K_f-এর মান উপরের তালিকায় দেওয়া হইল। K_f-এর তত্ত্বীয় মানের জন্য সমী: 13. 17 দ্রষ্টব্য।

পরীক্ষা দ্বারা হিমাংক অবনমন নির্ধারণ: বেক্‌মান পদ্ধতি (Experimental Determination of the Depression of Freezing Point: Beckmann's Method): হিমাংকের অবনমন নির্ধারণে বিজ্ঞানী বেক্‌মান কর্তৃক উদ্ভাবিত একটি অতি সরল যন্ত্র ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হইয়া থাকে, কারণ ইহার দ্বারা মোটামুটি সঠিক ফলাফল পাওয়া যায় (79 নং চিত্র)। ইহা মূলতঃ একটি সাধারণ পরীক্ষানল মাত্র, পার্শ্বনলের মাধ্যমে যাহার মধ্যে কঠিন দ্রাব্য পদার্থটি প্রবেশ করানো যাইতে পারে; পরীক্ষানলটির মুখে দৃঢ়সংবদ্ধ একটি রবারের ছিপির মধ্য দিয়া একটি আলোড়ক (stirrer) ও একটি **বেক্‌মান থার্মোমিটার** প্রবিষ্ট থাকে (থার্মোমিটারটির বিশদ বিবরণ ২৮০ পৃষ্ঠায় দ্রষ্টব্য)। সমগ্র ব্যবস্থাটি অপর একটি বৃহদাকার পরীক্ষানলের মধ্যে এমনভাবে প্রবিষ্ট থাকে যাহাতে উভয়ের মধ্যে বায়ুস্তরের যথেষ্ট ব্যবধান থাকে এবং বৃহদাকার পরীক্ষানলটি আবার একটি বড় বীকারে নিমজ্জিত রাখা হয়।

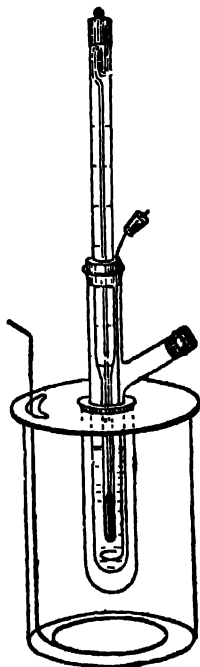



Fig. 79—বেক্‌মানের হিমাংক অবনমন যন্ত্র

ছোট পরীক্ষানলটিকে কোন নির্দিষ্ট ওজন পরিমাণ তরল (দ্রাবক) দ্বারা এমনভাবে পূর্ণ করা হয় যাহাতে থার্মোমিটারের কুণ্ডটি তরলে নিমজ্জিত থাকে। বীকারটিতে এমন একটি হিমমিশ্রণ লওয়া হয় যাহার তাপমাত্রা বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাংক অপেক্ষা সামান্য (প্রায় 5°C) কম। পরীক্ষানল দুইটির মধ্যবর্তী বায়ুস্তর সরাসরি তাপ পরিবহন ব্যাহত করে এবং ইহার ফলে অতি-শীতলীভবনের সম্ভাবনা হ্রাস পায়। থার্মোমিটারে পারদের পরিমাণ পূর্বেই এমনভাবে নিয়ন্ত্রিত করিয়া লওয়া হয় যাহাতে বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাংক স্কেলের উপরাংশের কোন স্থানে পাওয়া যায় (ইহাকে **থার্মোমিটারের ব্যবহারোপযোগীকরণ,** Setting the thermometer বলে; ২৮০ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

হিমমিশ্রণ দ্বারা ঠাণ্ডা করিবার ফলে তাপমাত্রা ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে এবং

অবশেষে অতি-শীতলীভবনের ফলে তরলটির তাপমাত্রা যখন প্রকৃত হিমাংকের কিছুটা নীচে নামে তখন উহাকে তীব্র-ভাবে আলোড়িত করিয়া ঘনীভবন শুরু করা হয়। ঘনীভবন আরম্ভ হইবামাত্র পারদস্তম্ভ সহসা কিছুটা উপরে উঠিয়া অতঃপর স্থির হয়। এই অবস্থায় থার্মোমিটারের পাঠ লওয়া হয়; ইহাই প্রকৃত হিমাংক। এখন পার্শ্বনলের সাহায্যে দ্রাব্য পদার্থটির কোন নির্দিষ্ট জ্ঞাত ওজন পরিমাণ বড়ির আকারে পরীক্ষানলটিতে প্রবেশ করানো হয় এবং উহার বহির্গাত্রে যদি কোন জলকণা সঞ্চিত হইয়া থাকে তাহা মুছিয়া ফেলা হয়। এখন, পূর্বের অনুরূপ পদ্ধতিতে দ্রবণের হিমাংক নির্ধারণ করা হয়; এই ক্ষেত্রেও অতি-শীতলীভবন সম্পর্কে যথোপযুক্ত সতর্কতা অবলম্বন করা হইয়া থাকে। থার্মোমিটারের প্রাথমিক ও অন্তিম পাঠ দুইটির অন্তরফল হইতে হিমাংক অবনমনের মান (ΔT_f) পাওয়া যায়। অবশ্য আরও নিখুঁত ফলদায়ী আরও উন্নতমানের যন্ত্রও আছে।

হিমাংক পদ্ধতির সাহায্যে যথেষ্ট নির্ভরযোগ্য ফলাফল পাওয়া যায়। ইহার পরীক্ষামূলক কার্যপ্রণালী যথেষ্ট সহজ এবং ইহাতে কোন জটিল ও মূল্যবান যন্ত্র প্রয়োজন হয় না। এই কারণে আণবিক ওজন নির্ধারণের যাবতীয় পদ্ধতির মধ্যে এই পদ্ধতিটির ব্যবহার সর্বাধিক প্রচলিত।

রাস্টের ক্যাম্ফর পদ্ধতি (Rast's Camphor Method): 1922 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী রাস্ট (Rast) আণবিক ওজন নির্ধারণের একটি অতি সহজ ও অভিনব পদ্ধতি উদ্ভাবন করেন। ইহা প্রকৃতপক্ষে পূর্বোক্ত হিমাংক পদ্ধতিটিরই কিছুটা সংশোধিত রূপ; কিন্তু এই পদ্ধতিতে অতি মূল্যবান বেক্‌মান থার্মোমিটারের পরিবর্তে সাধারণ থার্মোমিটার ব্যবহার করা যাইতে পারে। বিজ্ঞানী রাস্ট লক্ষ্য করেন যে, কোন-কোন যৌগের মোলার অবনমনের (K_f) মান অস্বাভাবিক বেশী (পরপৃষ্ঠার তালিকাটি দ্রষ্টব্য)। এই তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, 1000 গ্রাম ক্যাম্ফারে এক মোল পরিমাণ যে-কোন যৌগ দ্রবীভূত করিলে উহার হিমাংক 40°C হ্রাস পায়। সুতরাং, এই পদ্ধতিতে কোন যৌগ, ধরা যাক, ইউরিয়ার আণবিক ওজন নির্ণয় করিতে হইলে যদি আমরা ক্যাম্ফারে ইউরিয়ার 2% দ্রবণ প্রস্তুত করি, তাহা হইলে হিমাংক অবনমনের মান হইবে 13.3°C, যাহা সাধারণ থার্মোমিটারের সাহায্যেই যথেষ্ট সঠিকভাবে পরিমাপ করা সম্ভবপর। এই সকল যৌগের K_f-এর মান এত অস্বাভাবিক বেশী হওয়ার কারণ হইল এই যে, উহাদের গলনাংক, T, অপেক্ষাকৃত অধিক এবং প্রতি গ্রাম পদার্থের গলনের লীন তাপ (l) যথেষ্ট কম (13.17 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য)।

সাধারণ তাপমাত্রায় এই ধরণের সকল "দ্রাবক"ই কঠিন অবস্থায় থাকে;

সুতরাং সাধারণ কৈশিক নল পদ্ধতিতে বিশুদ্ধ ক্যাম্‌ফর এবং ক্যাম্‌ফর ও পরীক্ষণীয় যৌগের মিশ্রণের গলনাংক পৃথক পৃথক ভাবে নির্ধারণ করাই যথেষ্ট। এই পদ্ধতিতে দ্রাবকরূপে ক্যামফরের ব্যবহারই সর্বাধিক প্রচলিত। ক্যাম্‌ফর ও পরীক্ষণীয় পদার্থের জ্ঞাত ওজন পরিমাণের একটি মিশ্রণকে গলাইয়া সমসত্ব দ্রবণ প্রস্তুত করা হয়। এই মিশ্রণটিকে ঠাণ্ডা করিয়া একটি কৈশিক নলে উহার স্বল্প পরিমাণ লইয়া নলের খোলা মুখটি গলাইয়া বন্ধ করা হয়। অতঃপর কৈশিক নলটিকে একটি সালফিউরিক অ্যাসিড-কটাহে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করা হয় এবং যে তাপমাত্রায় কঠিন হইতে তরলে রূপান্তর ঘটে তাহা প্রতি ডিগ্রীর এক-দশমাংশ ভাগে অংশাঙ্কিত একটি থার্মোমিটার দ্বারা লক্ষ্য করা হয়। অনুরূপভাবে বিশুদ্ধ ক্যাম্‌ফরের গলনা কও নির্ধারণ করা হয় এবং হিমাংক অবনমনের প্রচলিত সমীকরণ হইতে যৌগটির আণবিক ওজন গণনা করা হয়।

রাস্ট পদ্ধতিতে ব্যবহারোপযোগী "দ্রাবক"সমূহ

দ্রাবক	গলনাংক	মোলাল অবনমন, K_f
(জল)	0°C	1.86
ক্যাম্‌ফর	178°C	40.0
ক্যাম্‌ফর কুইনোন	199°C	45.7
বোর্নিয়ল	204°C	55.8
হেক্সাক্লোরোইথেন	187°C	47.7
ক্যাম্‌ফিন	49°C	31.1
টেট্রাব্রোমোমিথেন	93°C	86.7

অন্যান্য পদ্ধতির তুলনায় এই পদ্ধতিটির বিশেষ সুবিধা হইল এই যে, ইহাতে অতি স্বল্প পরিমাণ পদার্থ প্রয়োজন হয়। কিন্তু হিমাংক পদ্ধতির মূল শর্তগুলি এই ক্ষেত্রেও অবশ্যই প্রতিপালিত হওয়া প্রয়োজন হয়, অর্থাৎ দ্রাব্য পদার্থটিকে দ্রাবকে সম্পূর্ণভাবে দ্রবীভূত হইতে হইবে এবং উহারা পরস্পর সমাকৃতি (পৃঃ ৯৩) হইলে চলিবে না, কারণ কঠিনীভবন কালে কেবল বিশুদ্ধ দ্রাবকটি পৃথক হওয়া প্রয়োজন। পরীক্ষণীয় যৌগটি যদি ক্যাম্‌ফরে যথেষ্ট দ্রবণীয় না হয়, তাহা হইলে ক্যাম্‌ফিন হাইড্রোকার্বন, বা তালিকায় প্রদর্শিত অপর কোন দ্রাবক ব্যবহার করা যাইতে পারে।

উদাহরণ 8. 0·5 গ্রাম ক্যাম্‌ফরে (গলনাংক : 178°C) 10.4 মিলিগ্রাম কোন পদার্থ যুক্ত করিলে এইরূপ মিশ্রণ 169.7°C তাপমাত্রায় গলিত হয়। পদার্থটার আণবিক ওজন গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে, $\Delta T = 178 - 169.7 = 8.3°C$

$$\therefore M_2 = K_f \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times \Delta T} = \frac{40 \times 0.0104 \times 100}{0·50 \times 8.3} = 100$$

হিমাংক অবনমন হইতে আণবিক ওজন গণনা (Molecular Weight from F. P. Depression) **:** যদি কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাব্য পদার্থটির কোন জ্ঞাত ওজন-পরিমাণ দ্রবীভূত করা হয় এবং এই দ্রবণের অবনমন পরিমাপ করা হয়, তাহা হইলে 13.11 নং সমীকরণ.

$$\Delta T_f = K_f \frac{\omega_2 \times 1000}{\omega_1 \times M_2} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (13.11)$$

ব্যবহার করিয়া দ্রাব্য পদার্থের আণবিক ওজন M_2 সহজেই গণনা করা যায়। K_f-এর মান জানা না থাকিলে দুইভাবে জানা যাইতে পারে ; প্রথমতঃ, জ্ঞাত আণবিক ওজনবিশিষ্ট কোন দ্রাব্য পদার্থ লইয়া পরীক্ষা করিলে উল্লিখিত সমীকরণ হইতে K_f-এর মান নির্ধারণ করা যাইতে পারে, দ্বিতীয়তঃ, তাত্ত্বিক সমীকরণ নং 13.17 হইতেও K_f গণনা করা যাইতে পারে।

আইসোটোপ দ্বারা হিমাংক অবনমন (F.P. Depression by Isotopes) **:** স্বভাবতঃই প্রশ্ন উঠিতে পারে, সাধারণ জলের সহিত কিছু পরিমাণ 'ভারী জল', D_2O, মিশ্রিত করিলে স্ফুটনাংক বা হিমাংকের কিরূপ পরিবর্তন ঘটিবে। বস্তুতঃপক্ষে, হিমাংকের অতি স্বল্পই পরিবর্তন ঘটে, কিন্তু উল্লিখিত সমীকরণ-সমূহ এই ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হয় না। ইহার কারণ হইল, এই ক্ষেত্রে যে বরফ পৃথগীভূত হয় তাহাতে দ্রাব্য পদার্থের ('ভারী জল') আনুপাতিক ভাগ সাম্যাবস্থাস্থিত তরল জলের মধ্যে ভারী জলের আনুপাতিক ভাগের সমান হয়। বস্তুতঃপক্ষে প্রায় যাবতীয় ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মের বিচারে এইরূপ মিশ্রণ বিশুদ্ধ তরলের ন্যায় আচরণ করে।

উদাহরণ 9. প্রিজম্ আকৃতির বিশুদ্ধ সালফারের একটি নমুনা প্রথমে 119.25°C তাপমাত্রায় বিগলিত হইল, কিন্তু কয়েক মিনিটের মধ্যেই উহার গলনাংক হ্রাস পাইয়া 114.3°C তাপমাত্রায় পৌঁছাইল। এই তাপমাত্রায় সম্পূর্ণভাবে বিগলিত হইবার পর তরল সালফারকে বরফ-জলে ঢালা হইল ; উৎপন্ন কঠিন সালফারের শতকরা 3.4 ভাগ CS_2-তে অদ্রবণীয় দেখা গেল। CS_2 তে অদ্রবণীয় প্রকৃতির সালফারের আণবিক সংকেত নির্ধারণ কর। প্রতি গ্রাম পদার্থের গলনের লীন তাপের মান হইল 9 ক্যালরি।

তরল সালফারের $K_f = \frac{0.002T^2}{l} = \frac{0.002 \times (392.25)^2}{9} = 34.18°$

ধরা যাক, সালফারের যে বহুরূপটি CS_2-তে অদ্রবণীয় তাহার সংকেত S_{m1} উল্লিখিত পরীক্ষাটিতে সালফারের এই বহুরূপটি উৎপন্ন হইবার ফলে তরল সালফারের হিমাংক অবনমিত হয়।

$\omega_2 = 3.6$, $\omega_1 = 100 - 3.6 = 96.4$; $\Delta T = 119.25 - 114.3 = 4.95$

$\Delta T = Kf\frac{\omega_2 \times 1000}{\omega_1 \times M}$ সমীকরণটিতে উপরোক্ত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$4.95 = 34.18 \times \frac{3.6 \times 1000}{964 \times M}$ অর্থাৎ, S_m-এর আণবিক ওজন, $M = 258$।

সুতরাং, S_m-এর আণবিক সংকেত হইল S_8 (গড় মান)।

হিমাংক অবনমন সমীকরণের তাপগতীয় প্রতিপাদন (Thermodynamic Derivation of the F. P. Depression Equation) : এই তাপগতীয় প্রতিপাদনের মূল নীতি অতি সহজ এবং তাহা 76 নং চিত্রে ইতিমধ্যে আঙ্গিকভাবে আলোচনা করা হইয়াছে। ধরা যাক, দ্রবণের বাষ্পচাপ রেখা BD ও দ্রাবকের বাষ্পচাপ রেখা OA, কঠিনের বাষ্পচাপ রেখা OB কে যথাক্রমে O ও B বিন্দুতে ছেদ করে। সুতরাং, দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাংক হইল যথাক্রমে T ও T_0 (76 নং চিত্র)। তাপমাত্রা $T_0 - T = \Delta T$-এর এই স্বল্প ব্যবধানের ক্ষেত্রে বাষ্পচাপ রেখা OB ও CD অংশকে সরলরেখা বলিয়া ধরিলে বিশেষ ভুল হইবে না। আমাদের উদ্দেশ্য হইল দ্রবণের গাঢ়ত্বের সহিত ΔT-এর সম্পর্ক গণনা করা। ইহা দুইটী পর্যায়ে অতি সহজেই নিষ্পন্ন করা যায়—(i) ΔT-এর সহিত ΔP-এর সম্পর্ক ক্লাপেরণ সমীকরণ হইতে বাহির করিয়া এবং (ii) রাউল্ট্‌ সূত্র দ্বারা ΔP-এর অপনয়ন করিয়া গাঢত্ব পদ আনিয়া ; ইহা নিম্নে বিশদভাবে প্রদর্শিত হইল।

কঠিনের বাষ্পচাপ-রেখা OB-র উপর ক্লাপেরণ সমীকরণ প্রয়োগ করিলে এবং d-এর বদলে Δ লিখিলে আমরা পাই—

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{\Delta P_s}{\Delta T} = \frac{OD}{BD} = \frac{L_{sublimation}}{T_0(V_g - V_s)} \qquad (13.12)$$

যেখানে $L_{subl.}$ ঊর্দ্ধপাতনের মোলার লীন তাপ $(= H_g - H_s)$ এবং V_g ও V_s যথাক্রমে গ্যাসের ও কঠিনের মোলার আয়তন। অনুরূপভাবে, দ্রবণের বাষ্পচাপ রেখা CB-র উপর ক্লাপেরণ সমীকরণ প্রয়োগ করিলে আমরা পাই—

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{CD}{BD} = \frac{L_{vaporisation}}{T_0(V_g - V_l)} \quad \ldots \quad (13.13)$$

যেখানে, $L_{vap.}$ বাষ্পীভবনের মোলার তাপ $(= H_g - H_l)$ এবং V_l তরলের মোলার আয়তন। 13.13 হইতে 13.12-কে বিয়োগ করিলে এবং V_s ও V_l-কে V_g র তুলনায় উপেক্ষা করিলে আমরা পাই :

$$\frac{OD - CD}{BD} = \frac{OC}{BD} = \frac{L_{subl} - L_{vap}}{T_0 V_g} = \frac{H_l - H_s}{T_0 V_g} = \frac{L_{fusion}}{T_0 V_g}$$

আমরা, জানি, OC=বাষ্পচাপ অবনমন $= P_0 - P$; $BD = \Delta T$; এবং, $V_g = RT_0/P_0$; সুতরাং, আমরা পাই :

$$\frac{P_0 - P}{\Delta T} = \frac{L}{T_0 V_g} = \frac{LP_0}{RT_0^2} \text{(where L=Molar Heat of fusion)}$$

$$\therefore \quad \Delta T = \frac{P_0 - P}{P_0} \times \frac{RT_0^2}{L} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (13.14)$$

কিন্তু, রাউল্ট সূত্র অনুসারে $(P_0 - P)/P_0$=দ্রাব্যের মোল ভগ্নাংশ X_2-র সমান। সুতরাং আমরা পাই—

$$\therefore \quad \Delta T = X_2 \frac{RT_0^2}{L} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (13.15)$$

সুতরাং, লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে হিমাংক-অবনমন আপেক্ষিক বাষ্পচাপ-অবনমনের, কিম্বা মোল ভগ্নাংশের সহিত সমানুপাতিক।

যেহেতু, লঘু দ্রবণে মোল-ভগ্নাংশ (X_2) ও মোলালিটি (C_m)-এর সম্পর্ক হইল—

$$X_2 = C_m \frac{M}{1000} \text{ (লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে)} \quad \ldots \quad \ldots \quad (a)$$

প্রমাণ : (i) $C_m = \dfrac{n_2 \times 1000}{n_1 \times M_1}$ (মোলালিটির সংজ্ঞা অনুসারে) ;

(ii) $X_2 = \dfrac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \dfrac{n_2}{n_1}$ (লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে)

(ii) কে (i) দ্বারা ভাগ করিলে (a) সমীকরণ পাওয়া যায়

সেহেতু X_2-এর এই মান, R=2 ক্যালরি এবং l=L/M_1=প্রতি গ্রামে লীন তাপ, 13.15 সমীকরণে বসাইলে আমরা পাই—

$$\Delta T = \frac{0.002\, T_0^2}{l} C_m = K_f C_m \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (13.16)$$

ইহাই হিমাংক অবনমনের রাউল্ট সূত্রের তাপগতীয় প্রতিপাদন। এবং আরও প্রমাণ হইল যে,—

$$\text{মোলার হিমাংক অবনমন, } K_f = \frac{0{\cdot}002T^2}{l} \quad \ldots \quad \ldots \quad (13.17)$$

যেখানে, T=হিমাংক (চরম স্কেলে) ও l = লীন তাপ (প্রতি গ্রামে)

রূপান্তরী তাপমাত্রা : হিমাঙ্ক অবনমন বা স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধির ন্যায় রূপান্তরী তাপমাত্রা কোন দ্বিতীয় বস্তু দ্রাব্য হিসাবে বর্তমান থাকিলে এই একই নিয়মে পরিবর্তিত হয়। যথা :—

সালফারের মধ্যে কোনরূপ দ্রবণীয় অবিশুদ্ধি উপস্থিত থাকিলে রম্বিক ও মনোক্লিনিক সালফারের পারস্পরিক রূপান্তরী তাপমাত্রা পরিবর্তিত হয়। অবিশুদ্ধিটি যদি কেবলমাত্র মনোক্লিনিক সালফারে দ্রবণীয় হয়, তাহা হইলে উপরোক্ত সমীকরণগুলি অবশ্যই প্রযোজ্য হইবে ; অবিশুদ্ধিটি যদি কেবলমাত্র রম্বিক সালফারে দ্রবণীয় হয়, তাহা হইলে রূপান্তরী তাপমাত্রা হ্রাসপ্রাপ্ত হওয়ার পরিবর্তে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইবে এবং এই ক্ষেত্রেও উপরোক্ত সমীকরণগুলি প্রযোজ্য হইবে।]

আণবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতির তালিকা—

গ্যাসের ক্ষেত্র	দ্রবণের ক্ষেত্র			
	বাষ্প চাপ অবনমন	অভিস্রাবীয় চাপ	স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি	হিমাঙ্ক অবনমন
(*i*) হফ্‌মান- (*ii*) ডুমা- (*iii*) ভেনো- (*iv*) ভিকটর মায়ার-পদ্ধতি (*v*) প্লবতা—(Buoyancy)	(*i*) গ্যাস সংপৃক্ত-করণ পদ্ধতি (*ii*) অন্তর-মাপক টেন্সিমিটার যন্ত্র (*iii*) সমচাপীয় বাষ্পচাপ পদ্ধতি	ভ্যান্ট হফ্‌ সমীকরণ	(*i*) বেকম্যান যন্ত্র (*ii*) কট্রেল যন্ত্র	(*i*) বেকম্যান যন্ত্র (*ii*) রাস্ট পদ্ধতি
		অন্যান্য পদ্ধতি :—(*i*) তল-টান ; (*ii*) স্টিমপাতন ; বৃহদণুর ক্ষেত্রে :—(*i*) অভিস্রাবীয় চাপ , (*ii*) আপেক্ষিক সান্দ্রতা বৃদ্ধি (*iii*) আলট্রা-সেন্ট্রিফিউজ ; (*iv*) আলোক বিচ্ছুরণ, ইত্যাদি		

দ্রবণের অস্বাভাবিকতা

(Abnormality in Solution)

আদর্শ ও অনাদর্শ দ্রবণ (Ideal and Non-ideal Solution) : লঘু দ্রবণ সম্পর্কিত যে সকল সূত্রাদি উপরে আলোচনা করা হইয়াছে উহাদের যেহেতু রাউল্ট্‌-সূত্র হইতে প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এই সূত্রসমূহ তখনই সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইবে যখন দ্রবণটি রাউল্ট সূত্র মানিয়া চলিবে। সুতরাং যে দ্রবণ রাউল্ট সূত্র (বাষ্পচাপ অবনমন) মানিয়া চলে তাহাকে আদর্শ দ্রবণ বলা হয় এবং রাউল্ট্‌ সূত্র হইতে বিচ্যুতি ঘটিলেই তাহাকে অনাদর্শ দ্রবণ বলে। রাউল্ট্‌ সূত্র ($P_1 = P_1^\circ X_1$; 13.2 নং সমীকরণ) হইতে বুঝা যায়, দ্রাবকের আংশিক চাপ P এবং উহার মোল-ভগ্নাংশ X_1-এর পারস্পরিক লেখ অঙ্কিত করিলে

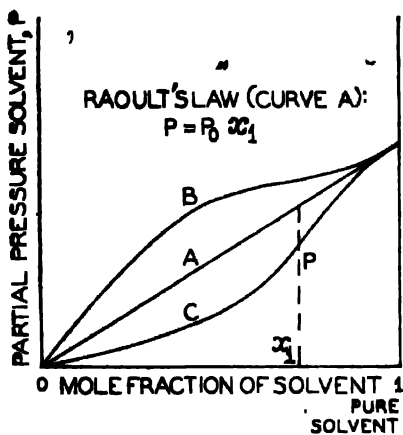



Fig. 80—রাউল্ট সূত্র ও তাহার বিচ্যুতি

একটী সরলরেখা পাওয়া যাইবে (80 নং চিত্র ; A চিহ্নিত রেখা)। কিন্তু গাঢ়ত্বের ব্যাপক বিস্তৃতির ক্ষেত্রে বাস্তব দ্রবণসমূহ কদাচিৎ রাউল্ট সূত্রকে সঠিকভাবে

অনুসরণ করে। অবশ্য সাধারণভাবে লক্ষ্য করা যায় যে, অতি লঘু অবস্থায় সকল দ্রবণেরই রাউল্ট্ সূত্রটি অনুসরণের প্রবণতা থাকে [Pure Solvent ($X=1$)-এর সমীপস্থ রেখ দ্রষ্টব্য]। কিন্তু উচ্চতর গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে P ও X_1-এর পারস্পরিক লেখটি রাউল্ট্ সূত্র নির্দেশিত আদর্শ রেখা হইতে যথেষ্ট বিচ্যুত হইয়া থাকে (80 নং চিত্রের B ও C রেখা)। এই কারণেই বলা হয় যে, যথেষ্ট লঘু অবস্থায় সকল দ্রবণই আদর্শ প্রকৃতির অভিমুখী হইয়া থাকে। যে সকল সিস্টেমের বাষ্পচাপ আদর্শ বাষ্পচাপ অপেক্ষা অধিক (B রেখা), তাহাদের ক্ষেত্রে রাউল্ট্ সূত্র হইতে **ধনাত্মক বিচ্যুতি** (positive deviation) এবং যে সকল সিস্টেমের বাষ্পচাপ আদর্শ বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম (C রেখা), তাহাদের ক্ষেত্রে **ঋণাত্মক বিচ্যুতি** (negative deviation) ঘটে, এবং এই দুই ধরণের দ্রবণকেই **অনাদর্শ দ্রবণ** (non-ideal solution) বলা হয়।

স্বভাবতঃই **ধনাত্মক বিচ্যুতির** ক্ষেত্রে দ্রবণের যাবতীয় সংখ্যাগত সমাবর্তী ধর্মের মান উহাদের তাত্ত্বিক মান অপেক্ষা কম হইয়া থাকে। আণবিক দৃষ্টিভঙ্গী হইতে বলা যায় ধনাত্মক বিচ্যুতির মূল কারণ হইল দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থের বিসদৃশ প্রকৃতি, অর্থাৎ দ্রাবকের বিকর্ষণের প্রভাবে দ্রবণ হইতে দ্রাব্য পদার্থটির পৃথক হইবার প্রবণতা; এই সকল ক্ষেত্রে দ্রবণ-তাপ ঋণাত্মক (অর্থাৎ, শীতলীভবন) হইয়া থাকে এবং দ্রবণের আয়তন দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থের মিলিত আয়তন অপেক্ষা অধিক হয়। বিপরীতভাবে, দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থের তীব্র পারস্পরিক আকর্ষণ-ক্রিয়া ঋণাত্মক বিচ্যুতির মূল কারণ, এবং সাধারণতঃ এই সকল ক্ষেত্রে মিশ্রণ-তাপ ধনাত্মক ও দ্রবণ প্রস্তুতিকালে আয়তনের হ্রাস ঘটিয়া থাকে। কোন কোন ক্ষেত্রে দ্রবণের এইরূপ অস্বাভাবিক প্রকৃতির কারণ সুনির্দিষ্ট ভাবে নির্ণয় করা সম্ভব হইয়াছে ; ইহা নিম্নে বিশেষভাবে আলোচনা করা হইল।

(ক) **দ্রবণে সংযোজনক্রিয়া** (Association in Solution) দ্রবণে দ্রাব্য পদার্থের আণবিক সংযোজন ঘটিবার ফলে কোন কোন সিস্টেমের রাউল্ট্ সূত্র হইতে যথেষ্ট ধনাত্মক বিচ্যুতি ঘটিয়া থাকে। যেমন—অ্যাসেটিক অ্যাসিড, ফেনল অ্যাল্কোহল, ইত্যাদি পদার্থের বেঞ্জিন দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ ও অন্যান্য সমাবর্তী ধর্মের মান পূর্বোল্লিখিত সমীকরণসমূহের ভিত্তিতে গণনাকৃত মান অপেক্ষা যথেষ্ট কম হইয়া থাকে। উল্লিখিত ধর্মগুলি যেহেতু সংখ্যাগত ধর্ম, অর্থাৎ দ্রবণে উপস্থিত পদার্থসমূহের মোট একক সংখ্যার উপর নির্ভরশীল, অতএব এই ক্ষেত্রে অভিস্রাবীয় চাপ, হিমাংক অবনমন, ইত্যাদির অস্বাভাবিক স্বল্প মান হইতে বুঝা যায় যে, দ্রাব্য পদার্থটি পৃথক পৃথক অণুতে বিয়োজিত হইলে যত সংখ্যক কণিকা উৎপন্ন হইত,

দ্রবণে উপস্থিত কণিকার সংখ্যা তদপেক্ষা কম। সুতরাং, এই ধরণের অস্বাভাবিকতার সহজ ও সাধারণ ব্যাখ্যা হইল এই যে, দ্রাব্য পদার্থটির কিছুসংখ্যক অণু পরস্পর সংযোজিত হইয়া অধিক আণবিক ওজনের জোটবদ্ধ আকারে থাকে।

অবশ্য আণবিক সংযোজনই এইরূপ ফলাফলের একমাত্র কারণ নাও হইতে পারে; দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থের রাসায়নিক প্রকৃতির বৈসাদৃশ্য জনিত ধনাত্মক বিচ্যুতিও ইহার জন্য দায়ী হইতে পারে। এই কারণে হিমাংক অবনমন পদ্ধতি অবলম্বনকালে সর্বদাই এমন দ্রাবক বাছিয়া লওয়ার চেষ্টা করা প্রয়োজন যাহার রাসায়নিক প্রকৃতি দ্রাব্য পদার্থটির প্রকৃতির মোটামুটি অনুরূপ, কারণ তাহা হইলে উল্লিখিত ধরণের বিচ্যুতির সম্ভাবনা সর্বাধিক হ্রাস পায়।

বেঞ্জিন, কার্বন টেট্রাক্লোরাইড, ইত্যাদিকে অনেক সময় **সংযোজক দ্রাবক** (associating solvents) এবং জল, অ্যাসেটিক অ্যাসিড ইত্যাদিকে **বিয়োজক দ্রাবক** (dissociating solvents) বলা হয়। এইরূপ নামকরণের বৈজ্ঞানিক ভিত্তি খুবই শিথিল, কারণ দ্রাবকের প্রকৃতি দ্রাব্য পদার্থের সংযোজনের উপর কোনরূপ প্রভাব বিস্তার করে কিনা সেই সম্পর্কে যথেষ্ট সন্দেহের অবকাশ আছে; এবং সংযোজিত পদার্থগুলি মুক্ত অবস্থায়ও খুব সম্ভবতঃ জটিল অণুরূপে থাকে।

(খ) **দ্রবণে বিয়োজনক্রিয়া** (Dissociation in Solution) : তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের ক্ষেত্রে অভিস্রাবীয় চাপের মান ভ্যাণ্ট্ হফ্ সমীকরণের ($\pi V = nRT$) ভিত্তিতে গণনাকৃত মান অপেক্ষা যথেষ্ট বেশী হইতে দেখা যায়। ভ্যাণ্ট্ হফ্ তাঁহার বিখ্যাত দ্রবণ-তত্ত্ব উদ্ভাবনের প্রাথমিক পর্য্যায়ে এইরূপ বৈসাদৃশ্যের মূল কারণ সন্তোষজনকভাবে ব্যাখ্যা করিতে সমর্থ হন নাই এবং তিনি কোনরূপ তাত্ত্বিক যুক্তি ব্যতিরেকেই অভিস্রাবীয় চাপ সংক্রান্ত সমীকরণে i-চিহ্নিত একটি রাশি ব্যবহার করেন। অর্থাৎ ভ্যাণ্ট্ হফ্ সমীকরণের পরিবর্তিত রূপ দাঁড়ায় :

$$\pi\,(\text{পরীক্ষালব্ধ})V = i\,nRT \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (13.18)$$

এই সমীকরণে π (পরীক্ষালব্ধ) হইতেছে অভিস্রাবীয় চাপের পরীক্ষালব্ধ মান এবং i কে বলা হয় **ভ্যাণ্ট্ হফ্ গুণক** (van't Hoff's factor).

অবশ্য একই প্রকার বিচ্যুতি সকল সহগামী ধর্মের ক্ষেত্রেই ঘটিতে হইবে। সুতরাং এই ধরণের দ্রবণের ক্ষেত্রে হিমাংক অবনমন, আপেক্ষিক বাষ্পচাপ হ্রাস, ইত্যাদির মানও অস্বাভাবিক বেশী হইয়া থাকে। সুতরাং লেখা চলে,

$$\text{ভ্যাণ্ট্ হফ্ গুণক}, i = \frac{\pi\,(\text{পরীক্ষালব্ধ})}{\pi\,(\text{তাত্ত্বিক})} = \frac{\Delta T\,(\text{পরীক্ষালব্ধ})}{\Delta T\,(\text{তাত্ত্বিক})} = \text{ইত্যাদি} \quad \ldots \quad (13.19)$$

ΔT-এর মান পরীক্ষামূলকভাবে নির্ধারণ করা অপেক্ষাকৃত সহজ বলিয়া i-এর মান

নির্ণয়ে ΔT-এর প্রয়োগ অপেক্ষাকৃত ব্যাপক। কয়েকটি দ্রবণের i-এর মান নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে; তালিকা হইতে সহজেই লক্ষ্য করা যায় যে, NaCl ধরণের লবণের ক্ষেত্রে i-এর মান 2 অপেক্ষা কিছুটা কম এবং $K_2(SO_4)$ ধরণের লবণের ক্ষেত্রে 3 অপেক্ষা কম হইয়া থাকে।

ভ্যাণ্ট-হফ রাশি, i এর মান

গাঢ়ত্ব	KCl	$Mg(SO_4)$	$K_2(SO_4)$
0 5	1 80	1.084	2 316
0 1	1.86	1.324	2 459
0 05	1 885	1.420	2.570
0.01	1.943	1.618	2.798
0.005	1.963	1 694	2.857

বিয়োজন ও বিয়োজন-মাত্রা (Degree of Dissociation) : বিজ্ঞানী আরহেনিয়াস (Arrehenius, 1887) লক্ষ্য করেন যে, এই সকল দ্রবণে, যাহাদের অভিস্রাবীয় চাপ, হিমাংক অবনমন, ইত্যাদির মান অস্বাভাবিক বেশী, তাহাদের সকলের ক্ষেত্রেই দ্রাব্য পদার্থগুলি অবশ্যই তড়িৎবিশ্লেষ্য প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং এইরূপ দ্রবণগুলি-তড়িৎপ্রবাহী। তিনি এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, দ্রবণস্থিত দ্রাব্য পদার্থের কিছু অংশ উভমুখীভাবে আয়নে বিশ্লিষ্ট হইয়া যায়, যাহার ফলে দ্রবণে উপস্থিত পদার্থের মোট একক সংখ্যা বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় এবং যেহেতু সহগামী (পৃঃ ১২২) ধর্মের মান পদার্থের মোট একক সংখ্যার সহিত সমানুপাতিক, সেহেতু তাহাদের মান অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের তুলনায় অধিক হইয়া থাকে।

বিজ্ঞানী আরহেনিয়াস যে কেবল আয়ন ও অনায়নিত অণুর মধ্যে একটি পারস্পরিক সাম্যাবস্থার ধারণা প্রকাশ করেন তাহাই নহে, তিনি তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা (a) গণনা করিতে গ্যাসীয় বিয়োজনের অনুরূপ নিম্নলিখিত সমীকরণটি প্রস্তাব করেন। যদি একটি অণু বিয়োজিত হইয়া n-সংখ্যক আয়ন উৎপন্ন হয়, তাহা হইলে সহজেই দেখান যায় —

$$\frac{i-1}{n-1} \qquad (13.20)$$

বর্তমান শতাব্দীর প্রথম দিকে তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-মাত্রার গণনায় উল্লিখিত সমীকরণগুলি প্রায়শঃই ব্যবহার করা হইত, কিন্তু বর্তমানে এইরূপ গণনাপদ্ধতির ঐতিহাসিক গুরুত্ব ভিন্ন অপর কোন প্রকার গুরুত্ব নাই। এখন আমরা জানি যে, তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থসমূহ যে-কোন গাঢ়ত্বের দ্রবণেই

সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হইয়া থাকে এবং কোন আধুনিক রসায়নবিদ্‌ই উল্লিখিত ধরণের অর্থহীন গণনাপদ্ধতির আশ্রয় গ্রহণ করেন না। বিপরীত আধান যুক্ত আয়নসমূহের মধ্যে তীব্র আন্তঃআয়নীয় আকর্ষণ (interionic attraction) বর্তমান ও তাহার ফলেই ইহাদের আচরণে আদর্শ দ্রবণ হইতে বিচ্যুতি পরিলক্ষিত হয়।

অ্যাকৃটিভিটি গুণাংক (Activity Coefficient) : আদর্শ দ্রবণের ধর্ম হইতে তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের এই সকল বিচ্যুতিকে মাত্রিক ভিত্তিতে এখন আর i কিম্বা i/n (অভিস্রাবীয় গুণাংক, *Osmotic coefficient*) দ্বারা প্রকাশ করা হয় না। ইহা প্রকাশের যে আধুনিকতম পদ্ধতিটি সর্বাধিক প্রচলিত তাহাতে অ্যাক্‌টিভিটি গুণাংক ব্যবহার করা হয়। দ্রবণের মধ্যে কোন আয়নের আচরণকে আদর্শ দ্রবণ সূত্রের দৃষ্টিভঙ্গী হইতে বিচার করিলে আপাতদৃষ্টিতে মনে হয় যেন উহার কার্যকরী গাঢ়ত্বের মান প্রকৃত গাঢ়ত্ব হইতে ভিন্ন। **কোন আয়নের কার্যকরী গাঢ়ত্বকে উহার আয়ন অ্যাক্‌টিভিটি** (ion activity, a) **বলা হয়।** কোন আয়নের গাঢ়ত্ব পরিবর্তিত করিলে উহার অ্যাক্‌টিভিটিও সঙ্গে সঙ্গে পরিবর্তিত হয় এবং অ্যাক্‌টিভিটির সংজ্ঞা এমনভাবে নির্দিষ্ট করা হইয়াছে যাহাতে চরম লঘু দ্রবণে (infinite dilution) কোন আয়নের অ্যাক্‌টিভিটির মান উহার প্রকৃত গাঢ়ত্বের সমান হয়।

সংজ্ঞা : কোন আয়নের অ্যাক্‌টিভিটি (a) ও প্রকৃত গাঢ়ত্ব (c)-এর অনুপাতকে আয়নটির **অ্যাক্‌টিভিটি গুণাংক** (activity coefficient) বলা হয়।

$$\therefore \text{ অ্যাক্‌টিভিটি গুণাংক}, \gamma = a/c \qquad (13{\cdot}21)$$

γ-এর মান আয়নের যোজ্যতা ও গাঢ়ত্বের উপর বিশেষভাবে নির্ভরশীল। উদাহরণস্বরূপ, সোডিয়াম ক্লোরাইডের Na^+ ও Cl^- আয়নের অ্যাক্‌টিভিটি গুণাংকের মান হইল 0.80। একযোজী আয়নের সমবায়ে গঠিত লবণ, যথা KCl, $HClO_4$ ইত্যাদির ক্ষেত্রে N/10 দ্রবণের গড় অ্যাক্‌টিভিটি গুণাংকের মান প্রায় 0.80, N/100 দ্রবণের ক্ষেত্রে 0.90, N/1000 দ্রবণের ক্ষেত্রে 0.96 এবং অতি মাত্রায় লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে অ্যাক্‌টিভিটি গুণাংক সংজ্ঞা অনুসারে একক মানে পৌঁছায়। বহুযোজী আয়নের সমবায়ে গঠিত লবণের ক্ষেত্রে অ্যাক্‌টিভিটি গুণাংকের মান অবশ্য খুব কম হইতে পারে ; যেমন, জিংক সালফেটের মোলাল দ্রবণের ক্ষেত্রে $\gamma = 1/20$। অবশ্য অ্যাক্‌টিভিটি গুণাংকের মান সর্বদাই যে এক (1) অপেক্ষা কম হইতে হইবে তাহা নহে, খুব বেশী গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে উহার মান এক অপেক্ষা অধিকও হইতে পারে।

উদাহরণ 10. একটি জলীয় দ্রবণের 27°C তাপমাত্রায় হিমাংকের মান −0·326°C। এই দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ গণনা কর।

13.4 ও 13.5 নং সমীকরণ দুইটিকে সংযুক্ত করিলে এবং লক্ষ্য করিলে যে, মোলার আয়তন $= M_1/\rho$, আমরা পাই—

$$\frac{P^0-P}{P^0}=\frac{M_1\pi}{\rho RT}=\frac{n_2}{n_1}\ ;\quad \text{কিন্তু,}\ \frac{n_2}{n_1}=\frac{\omega_2/M_2}{\omega_1/M_1}=\frac{M_1}{1000}\left(\frac{\omega_2\times1000}{\omega_1\times M_2}\right)$$

কিন্তু, বন্ধনীমধ্যস্থিত অংশটি 13.7 নং সমীকরণ অনুযায়ী হওয়া উচিৎ $\Delta T/K_f$,

$$\therefore \frac{M_1\pi}{\rho RT}=\frac{M_1}{1000}\ \frac{\Delta T}{K_f}\ ;\ \text{অর্থাৎ,}\ \pi=\frac{\Delta T\rho RT}{1000\times K_f}\quad\ldots\quad(13.22)$$

ইহাই অভিস্রাবীয় চাপ ও হিমাংক অবনমনের (বা, স্ফুটনাংক বৃদ্ধির) পারস্পরিক সম্পর্ক। যেহেতু, ρ হইল গ্রাম / সি সি., সেহেতু, উপরোক্ত অংশে R হইল c. c.-বায়ু চাপ। সুতরাং, R-কে লিটার-বায়ুচাপে প্রকাশ করিলে সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় —

$$\pi=\frac{\Delta T\rho RT}{K_f}\quad\ldots\quad\ldots\quad\ldots\quad(13.23)$$

$$=\frac{0.326\times1\times0.0821\times300}{1.86}=4.32\ \text{বায়ুচাপ}$$

প্রশ্নমালা

বায়ুচাপ হ্রাস

1. দ্রবণের বাষ্পচাপ হ্রাস ও অভিস্রাবীয় চাপের পারস্পরিক সম্পর্কের তাপ-গতীয় প্রতিপাদন কর। অতি লঘু দ্রবণে হেন্‌রীসূত্র রাউল্ট্ সূত্রে পর্য্যবসিত হয়, ইহা প্রমাণ কর।

2. কোন তরলের বাষ্পচাপ অনুবায়ী পদার্থের উপস্থিতিতে কিরূপে পরিবর্ত্তিত হয়? এই পরিবর্তনের ভিত্তিতে বিজ্ঞানী রাউল্ট্ দ্রবণের বাষ্পচাপ ও দ্রবীভূত পদার্থের আণবিক ওজনের সম্পর্ক কিরূপে নির্ধারণ করেন? প্রমাণ কর: $[(P_0-P)/P]=n_2/n_1$।

20°C তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ ইথার এবং 50 গ্রাম ইথারে 6.0 গ্রাম বেঞ্জয়িক অ্যাসিডের একটি দ্রবণের বাষ্পচাপ যথাক্রমে 442 মি. মি. ও 410 মি. মি.। ইথারে বেঞ্জয়িক অ্যাসিডের আণবিক ওজন গণনা কর। [113.8 (exact eqn.) ; 112.7]

3. 88°C তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ বেঞ্জিন ও টলুইনের বাষ্পচাপ যথাক্রমে 957 মি. মি. ও 379.5 মি. মি.। বেঞ্জিন ও টলুইনের যে মিশ্রণ 88°C তাপমাত্রায় ফোটে, তাহার উপাদানগত গঠন নির্ণয় কর।

[বেঞ্জিনের মোল-ভগ্নাংশ=0.6589]

4. 100°C তাপমাত্রায় ইক্ষুশর্করার (আণবিক ওজন : 342) একটি জলীয় দ্রবণের বাষ্পচাপ 756 মি. মি.। প্রতি 1000 গ্রাম জলে কত গ্রাম শর্করা দ্রবীভূত আছে ? [100.4 গ্রাম]

5. 30°C তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ বেঞ্জিন ও CS_2-এর বাষ্পচাপ যথাক্রমে P_1 ও P_2 মি. মি.। সম ওজন-পরিমাণ এই দুইটি দ্রাবকে যে বিভিন্ন ওজন-পরিমাণ ন্যাপথালিন দ্রবীভূত করিলে দ্রবণ দুইটির বাষ্পচাপ পরস্পর সমান (ধরা যাক, P) হইবে, তাহাদের অনুপাত গণনা কর। ন্যাপথালিনের পরিবর্তে অ্যানথ্রাসিন ব্যবহার করিলে এই অনুপাতের কিরূপ পরিবর্তন হইবে ? (রাউল্ট্ সূত্র (লঘু দ্রবণ) এবং দ্রাব্য পদার্থের অনুদ্বায়ী প্রকৃতি ধরিয়া লওয়া যাইতে পারে)।

6. আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউল্ট্ সূত্রটি (সমী: 13.2) যে আকারে প্রকাশ করা হইয়া থাকে তাহার কিরূপ সংশোধন প্রয়োজন হইবে যদি (i) দ্রাবকটি অনুদ্বায়ী ও দ্রাব্য পদার্থটি উদ্বায়ী প্রকৃতিবিশিষ্ট হয়, এবং (ii) দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থ উভয়েই উদ্বায়ী প্রকৃতির হয় ?

[(i) $P_2=P_2 X_2$, (ii) $P_1=P_1^{\circ}X_1$, $P_2=P_2^{\circ}X_2$, $P=P_1+P_2$]

7 25°C তাপমাত্রায় ওজন-ভিত্তিক শতকরা 5 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট একটি ইক্ষুশর্করা দ্রবণের জলীয় বাষ্পচাপ হইল 23.69 মি. মি. পারদ। উপরোক্ত তথ্যটিকে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে কি না তাহা বিশদভাবে আলোচনা কর : '25°C তাপমাত্রায় ও 23 69 মি মি. চাপে জলের ইক্ষুশর্করায় দ্রাব্যতা (solubility of water in sugar) হইল শতকরা 95 ওজন-ভাগ জল'।

8 150 গ্রাম বেঞ্জিনে 2 25 গ্রাম কোন অনুদ্বায়ী জৈব যৌগের দ্রবণে বিশুদ্ধ ও শুষ্ক নাইট্রোজেন গ্যাস ধীরে ধীরে চালনা করিয়া অতঃপর এই গ্যাসকে বিশুদ্ধ বেঞ্জিনের মধ্য দিয়া চালনা করা হইল। দ্রবণ ও বিশুদ্ধ বেঞ্জিনের ওজন হ্রাসের পরিমাণ হইল যথাক্রমে 2.1540 গ্রাম ও 0 016 গ্রাম। দ্রবীভূত জৈব যৌগটির আণবিক ওজন গণনা কর। [157.7]

9. 100°C তাপমাত্রায় গ্লিসারিনে শতকরা 5 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট জলের দ্রবণের বাষ্পচাপ গণনা কর। এই ক্ষেত্রে রাউল্ট্ সূত্রটি প্রযোজ্য এবং গ্লিসারিনের বাষ্পচাপ অগ্রাহ্য করা যাইতে পারে (গ্লিসারিনের আণবিক ওজন : 92.1)।
[161 2 মি, মি]

স্ফুটনাংক বৃদ্ধি ও হিমাংক অবনমন

10. জলীয় দ্রবণে কোন অনুদ্বায়ী দ্রাব্য পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণের স্ফুটনাংক পদ্ধতিটির মূল নীতি বিশদভাবে ব্যাখ্যা কর। এই পদ্ধতিতে ব্যবহৃত যন্ত্রসজ্জার বিবরণ দাও এবং সঠিক পরিমাপের জন্য কি কি সতর্কতা অবলম্বন করা প্রয়োজন তাহা লিখ। দ্রাব্য পদার্থটি যদি বরফে দ্রবণীয় হয় এবং জলে আদৌ দ্রবণীয় না হয়, তাহা হইলে হিমাংকের কিরূপ পরিবর্তন হইবে ?

11. বিশুদ্ধ দ্রাবকের তুলনায় কোন দ্রবণের বাষ্পচাপ যদি অপেক্ষাকৃত কম হয়, তাহা হইলে প্রমাণ কর যে, বিশুদ্ধ দ্রাবকের তুলনায় ঐরূপ দ্রবণের হিমাংক ও স্ফুটনাংকও যথাক্রমে কম ও বেশী হইবে।

12. হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের শতকরা 0.5 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট একটি জলীয় দ্রবণের হিমাংক হইল $-0.272°C$। হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের সংকেত নির্ণয় কর। হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের স্থূল সংকেত হইল HO ; জলের মোলাল হিমাংক-ধ্রুবক=1.85। [H_2O_2]

13. 42.02 গ্রাম বেঞ্জিনে 0.5042 গ্রাম পরিমাণ কোন অনুদ্বায়ী যৌগের দ্রবণ 80.38°C তাপমাত্রায় ফোটে। বেঞ্জিনের স্ফুটনাংক ও বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল যথাক্রমে 80.2°C ও 94 ক্যালরি/গ্রাম। দ্রাব্য পদার্থটির আণবিক ওজন গণনা কর। [176.7]

14. 200 গ্রাম অ্যাসেটিক অ্যাসিডে 0.4 গ্রাম পরিমাণ কোন যৌগ, A-এর দ্রবণ 16.4°C তাপমাত্রায় কঠিনীভূত হয়। বিশুদ্ধ অ্যাসিডের হিমাংক হইল 16.5°C। 100 গ্রাম পরিমাণ অ্যাসেটিক অ্যাসিডে 2.23 গ্রাম পরিমাণ অপর একটি যৌগ, B, দ্রবীভূত করিয়া প্রাপ্ত দ্রবণটি 15.6°C তাপমাত্রায় কঠিনীভূত হয়। A যৌগটির বাষ্পঘনত্ব 37 হইলে B যৌগটির আণবিক ওজন গণনা কর। [91.7]

15. রাউল্ট্ সূত্র আলোচনা কর। 100 গ্রাম পারদে 0.213 গ্রাম সোডিয়ামের একটি দ্রবণ পারদের হিমাংককে 3.384°C অবনমিত করে। সোডিয়ামের এক-একটি অণুতে পরমাণু-সংখ্যা নির্ণয় কর. (সোডিয়ামের পারমাণবিক ওজন = 23 ; পারদের মোলাল হিমাংক-ধ্রুবক=42.5)। [M_2=26.7 ; মোটামুটিভাবে Na]

16. দ্রবণে দ্রবীভূত অবস্থায় কোন পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতিসমূহের সংক্ষিপ্ত বিবরণ দাও। 150 গ্রাম জলে 15 গ্রাম পরিমাণ কোন একটি পদার্থ দ্রবীভূত করিলে জলের হিমাংক 1.2°C অবনমিত হয়। পদার্থটির আণবিক ওজন গণনা কর। জলের (100 গ্রাম) হিমাংক-ধ্রুবক=18 5°C।

[154]

17. ব্যাখ্যা কর :—(ক) দ্রাবকের হিমাংক-ধ্রুবক, (খ) বেক্‌মান থার্মোমিটার মূলতঃ অন্তর-পরিমাপক (differential) ধরণের থার্মোমিটার।

18. আরহেনিয়াসের তড়িৎবিয়োজন তত্ত্ব আলোচনা কর এবং তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থসমূহের অভিস্রাবীয় চাপের অস্বাভাবিক মান ইহার ভিত্তিতে কিরূপে ব্যাখ্যা করা যায়, তাহা লিখ।

19. রক্ত-রসের হিমাংক হইল $-0.27°C$। 27°C তাপমাত্রায় ইহার অভিস্রাবীয় চাপের মান (মি. মি. পারদ এককে) গণনা কর (K_f=1 85)। [284 সে. মি.]

20. দ্রবণে দ্রবীভূত অবস্থায় কোন পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন গুরুত্বপূর্ণ পদ্ধতিসমূহের সংক্ষিপ্ত বিবরণ দাও এবং উহাদের পারস্পরিক তুলনা কর।

21. তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা বলিতে কি বুঝায় এবং উহা কিরূপে নির্ণয় করা হয় ? ভ্যাণ্ট্ হফ্ গুণক কাহাকে বলে ?

22. ক্লোরোফর্মের স্ফুটনাংক ও বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল যথাক্রমে 61°C এবং 623 ক্যালরি। 25.2 গ্রাম ক্লোরোফর্মে 3 গ্রাম ক্যাম্ফর দ্রবীভূত করিলে দ্রাবকটির স্ফুটনাংক 0.299°C বৃদ্ধি পায়। ক্লোরোফর্মের মোলার স্ফুটনাংক বৃদ্ধি ও ক্যাম্ফরের আণবিক ওজন গণনা কর। [0.32 ; 128.1]

23. জলের গলন ও বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল যথাক্রমে ৪0 ক্যালরি/গ্রাম ও 536 ক্যালরি/গ্রাম। কোন জলীয় দ্রবণের স্ফুটনাংক 100.1°C হইলে উহার হিমাংক কত হইবে? [0.359°C]

24. 50°C তাপমাত্রায় ইক্ষুশর্করার একটি জলীয় দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ হইল 5 বায়ুচাপ। দ্রবণটি অতি লঘু মাত্রার হইলে উহার হিমাংক গণনা কর। গলনের লীন তাপ 80 ক্যালরি/গ্রাম। [−0 352°C]

25. ম্যাগনেসিয়াম ও সিলভারের একটি ধাতুসংকরের মধ্যে শতকরা 10 ওজন-ভাগ সিলভার আছে। গলিত ধাতুসংকর হইতে 630°C তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ ম্যাগনেসিয়াম পৃথকীভূত হয়। ইহার গলনাংক হইল 649°C। ম্যাগনেসিয়ামের গলনের লীন তাপ গণনা কর। [2240 ক্যালরি/গ্রাম-পরমাণু]

26. একটি শর্করা দ্রবণের হিমায়নকালে কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের দ্রবণের সহিত বরফ সাম্যাবস্থায় থাকে। শর্করার সম্পৃক্ত দ্রবণে কঠিন শর্করার সহিত কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের দ্রবণ সাম্যাবস্থায় থাকে। উপরোক্ত আপাত-সাদৃশ্যের ভিত্তিতে কি ইহা বলা যুক্তিসঙ্গত হইবে যে, প্রথমোক্ত দ্রবণটি শর্করার মধ্যে বরফের সম্পৃক্ত দ্রবণ?

27. শীতপ্রধান অঞ্চলে গাড়ীর রেডিয়েটরে ব্যবহৃত জল যাহাতে জমিয়া না যায় সেই উদ্দেশ্যে জলের সহিত অ্যালকোহল, গ্লাইকল বা গ্লিসারিণ, কোন্‌টির ব্যবহার সর্বাধিক কার্যকরী হইবে? যুক্তি সহকারে বিশদ আলোচনা কর।

28. স্ফুটনাংক বৃদ্ধির একই পরীক্ষা কলিকাতা কিম্বা এভারেস্ট পর্বতমালার শীর্ষে করা হইলে কি পার্থক্য লক্ষিত হইবে?

29. ভারী জলের স্ফুটনাংক 101.42°C এবং উহার স্ফুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি সাধারণ জল অপেক্ষা শতকরা দশ ভাগ বেশী। ভারী জল ও সাধারণ জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ তুলনা কর।

30. কোন দ্রবণ ও দ্রাবককে আবদ্ধ স্থানে বায়ুস্তরের ব্যবধানে রাখা হইলে দ্রাবকটি বাষ্পের আকারে দ্রবণে চলিয়া আসে, কিন্তু অনুদ্বায়ী দ্রাব্য পদার্থটি দ্রবণ হইতে দ্রাবকে স্থানান্তরিত হইতে পারে না। অভিস্রাবণ প্রক্রিয়ার জন্য দ্রবণ ও দ্রাবকের মধ্যে একটি আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা স্থাপন করিলেও এই একই ফলাফল ঘটে। বায়ুস্তরের ব্যবধানটিকে আংশিক-প্রবেশ্য পর্দারূপে গণ্য করা কি যুক্তিযুক্ত হইবে এবং অভিস্রাবীয় চাপ পরিমাপের পরীক্ষায় বায়ুস্তরের এইরূপ ব্যবধান নীতিগতভাবে ব্যবহার করা কি সম্ভব?

31. যে দ্রবণের হিমাংক −0.326°C, 27°C তাপমাত্রায় তাহার অভিস্রাবীয় চাপ গণনা কর। [P=4.32 বায়ুচাপ]

চতুর্দশ অধ্যায়

সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা

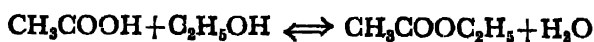
(Homogeneous Equilibrium)

প্রাথমিক আলোচনা ; কত দূর ও কত দ্রুত (Introduction ; How far and How fast) : যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পর্কে দুইটি তথ্য সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ—প্রথমতঃ, "বিক্রিয়াটি কত দূর অগ্রসর হয়," এবং দ্বিতীয়তঃ, "বিক্রিয়াটি কি হারে নিষ্পন্ন হয়।" এই অধ্যায়ে প্রথমোক্ত বিষয়টি সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে, দ্বিতীয় বিষয়টি রাসায়নিক গতিবিদ্যা'র অন্তর্ভুক্ত এবং উহা পরবর্তী একটি অধ্যায়ে (চতুর্থ খণ্ড, বিংশ অধ্যায়) বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

রসায়ন-বিদ্যার ক্রমবিকাশের প্রাথমিক পর্যায়ে বিজ্ঞানীরা অনুমান ক'রতেন যে, রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতা (chemical affinity) নামক কোন এক প্রকার বলের প্রভাবে বিভিন্ন পরমাণুর পারস্পরিক রাসায়নিক মিলন ঘটিয়া থাকে, কিন্তু তৎকালে এই বলের প্রকৃত স্বরূপ অবশ্য স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব হয় নাই। রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতা যে সম্পূর্ণভাবে পরমাণুর নিজস্ব বৈশিষ্ট্যসূচক ধর্ম, এই ধারণা দীর্ঘকাল বজায় রাখা সম্ভব হয় নাই ; কারণ, বিজ্ঞানীরা ক্রমে বুঝিতে পারিলেন যে, কোন পদার্থের শুধু রাসায়নিক প্রকৃতিই নহে, উহার ভর বা গাঢ়ত্বও রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিপথের উপর যথেষ্ট গুরুত্বপূর্ণ প্রভাব বিস্তার করে।

রাসায়নিক বিক্রিয়ার উভমুখী প্রকৃতি (Reversibility of Reactions) : ইতিমধ্যে বিভিন্ন বাস্তব অভিজ্ঞতার ভিত্তিতে ধীরে ধীরে বুঝা যাইতে থাকে যে, অধিকাংশ রাসায়নিক বিক্রিয়াই উভমুখী প্রকৃতিবিশিষ্ট, অর্থাৎ উহারা অবস্থাবিশেষে উভয় দিকেই অগ্রসর হইতে পারে এবং অবশেষে কোন একটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় ; সাম্যাবস্থার অবস্থান বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী বিভিন্ন পদার্থের ভর ও পারিপার্শ্বিক বিভিন্ন অবস্থার উপর নির্ভরশীল। বিজ্ঞানী বার্থেলো ও পীয়ঁ দ্য শাঁ গিল্‌স্‌ (Berthelot & Pean de St. Gilles, 1862) রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার উপর বিকারকের ভরের প্রভাব সম্পর্কে সর্বপ্রথম গবেষণা করেন এবং মূলতঃ তাঁহাদের গবেষণার ফলাফলের ভিত্তিতেই দুই বৎসর পরে (পরের অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য) এমন একটি সূত্র আবিষ্কৃত হয় যাহা ভৌত রসায়নের যাবতীয় সূত্রাদির মধ্যে সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ বলিয়া মনে করা হয়। উল্লিখিত বিজ্ঞানিদ্বয় দেখান যে, এক মোল অ্যাসেটিক অ্যাসিডের সঙ্গে যদি ক্রমবর্ধপরিমাণে অ্যালকোহলের বিক্রিয়া

ঘটানো হয়, তাহা হইলে নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে অ্যাসিডের এস্টারে রূপান্তরের মাত্রা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায় ;

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \Longleftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

বাস্তব পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদির ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নের তালিকাটি হইতে রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার উপর ভরের প্রভাব স্পষ্ট প্রতীয়মান হয়।

তুল্যাংক অ্যালকোহল (প্রতি তুল্যাংক অ্যাসিডের জন্য)	উৎপন্ন এস্টার (শতকরা ভাগ)	তুল্যাংক অ্যালকোহল (প্রতি তুল্যাংক অ্যাসিডের জন্য)	উৎপন্ন এস্টার (শতকরা ভাগ)
0 2	19 3	2 0	82.8
0.6	42.3	4 0	88.2
1 0	66 5	12.0	93.2
1 5	77 9	50.0	প্রায় 100 0

ভর-ক্রিয়া সূত্র (Law of Mass Action) ঃ 1864 খ্রীষ্টাব্দে গুল্ড্‌বার্গ (Guldberg) ও ওয়াজে (Waage) নামক দুইজন নরওয়েজিয়ান রসায়নবিদ ভর-ক্রিয়া সূত্র, অর্থাৎ রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার উপর বিকারকসমূহের ও উৎপন্নকসমূহের ভরের প্রভাব সম্পর্কিত সূত্র সর্বপ্রথম নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করিতে সক্ষম হন ঃ **নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে-কোন মুহূর্তে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিবেগ ঐ মুহূর্তে সিস্টেমে উপস্থিত প্রতিটি পদার্থের সক্রিয় ভরের (ACTIVE MASS) সমানুপাতিক ; সমসত্ত্ব সিস্টেমের কোন উপাদানের সক্রিয় ভর বলিতে উহার মোলার গাঢ়ত্ব, অর্থাৎ প্রতি একক আয়তনে যত গ্রাম-অণু পরিমাণ ঐ উপাদানটি উপস্থিত আছে তাহা বুঝায়।** ভৌত রসায়নে এই সূত্রটির প্রভাব অতি সুদূরপ্রসারী। সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে উহার প্রয়োগ নিম্নে প্রদর্শিত হইল।

ভর-ক্রিয়া সূত্রের গাণিতিক রূপ (Mathematical Formulation of the Law of Mass action) ঃ কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উল্লিখিত সূত্রটিকে প্রয়োগ করিতে হইলে সর্বপ্রথম উহার একটি গাণিতিক রূপ প্রয়োজন। নিম্নলিখিত সরল সমীকরণ দ্বারা সূচিত উভমুখী বিক্রিয়াটি সম্পর্কে নিম্নে আলোচনা করা হইল ঃ

$$A + B \Longleftrightarrow C + D$$

অ্যালকোহলের এস্টারে রূপান্তর এই ধরণের বিক্রিয়ার একটি বাস্তব উদাহরণ ঃ

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \Longleftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

ধরা যাক, কেবল A ও B লইয়া বিক্রিয়াটি আরম্ভ করা হইল; এই অবস্থায় সিস্টেমে C ও D সম্পূর্ণ অনুপস্থিত। প্রারম্ভিক গতিবেগ A-র গাঢ়ত্ব এবং B-র গাঢ়ত্বের

সমানুপাতিক, অর্থাৎ উহা গাঢ়ত্বদ্বয়ের গুণফলের সমানুপাতিক। বিক্রিয়াটি যতই অগ্রসর হয়, ততই সম্মুখ বিক্রিয়াটির (A+B→C+D) গতিবেগ হ্রাস পায় (Fig. 81) ; কারণ C ও D-তে রূপান্তরের ফলে A ও B-এর পরিমাণ ক্রমশঃ কমিতে থাকে। কিন্তু সিস্টেমে কিছু পরিমাণ C ও D উৎপন্ন হইবামাত্র বিপরীত বিক্রিয়াটি (C+D → A+B) আরম্ভ হয় এবং সিস্টেমে C ও D-এর পরিমাণ যত বৃদ্ধি পায় বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ ততই ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতে থাকে। সুতরাং, সম্মুখ বিক্রিয়ার গতিবেগ হ্রাস পাইতে থাকে ও বিপরীত বিক্রিয়ার গতিবেগ বৃদ্ধি পাইতে থাকে এবং সিস্টেমটি অবশেষে এমন একটি অবস্থায় উপনীত হয় যখন সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়া দুইটির গতিবেগ পরস্পর সমান হইয়া থাকে। ইহাই হইল সিস্টেমটির সাম্যাবস্থা এবং এই অবস্থায় উপনীত হইবার পর কোন পদার্থের গাঢ়ত্বই আর পরিবর্তিত হয় না। ইহাকে গতীয় সাম্যাবস্থা (Dynamic Equilibrium or Balanced State) বলা হয়। সাম্যাবস্থায় উপনীত হইবার পর সিস্টেমের আর কোনরূপ আপাত পরিবর্তন না হওয়ার কারণ এই নহে যে, সকল প্রকার বিক্রিয়া বন্ধ হইয়া গিয়াছে, প্রকৃতপক্ষে কোন নির্দিষ্ট সময়ে যতগুলি অণু বিয়োজিত হইতেছে, বিপরীত বিক্রিয়ার ফলে ঠিক ততগুলি অণু পুনরায় উৎপন্ন হইতেছে (Fig. 81)।

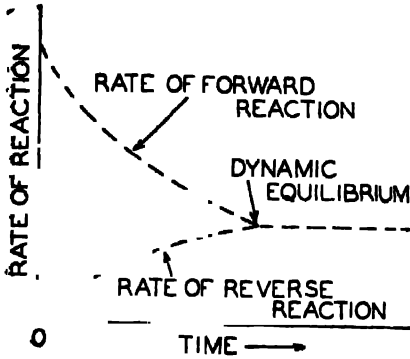



Fig. 81—সাম্যাবস্থায় পৌঁছানো

ধরা যাক, A, B, C ও D-এর মোলার গাঢ়ত্ব হইল যথাক্রমে [A], [B], [C] ও [D] এবং সিস্টেমটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হইবার পর উহাদের মোলার গাঢ়ত্বের মান, ধরা যাক, যথাক্রমে $[A]_e$, $[B]_e$, $[C]_e$ ও $[D]_e$।

সুতরাং সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে,

$$\text{সম্মুখ বিক্রিয়াটির গতিবেগ} \propto [A]\times[B] = k_1\times[A]\times[B]$$

k_1 ধ্রুবকরাশিটিকে বলা হয় সম্মুখ বিক্রিয়াটির গতিবেগ-ধ্রুবক [velocity constant)। অনুরূপভাবে,

$$\text{বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ} \propto [C]\times[D] = k_2\times[C]\times[D]$$

k_2 ধ্রুবকরাশিটি হইল বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ-ধ্রুবক। সাম্যাবস্থায়, সম্মুখ বিক্রিয়াটির গতিবেগ=বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ ; সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$k_1 [A]_e \times [B]_e = k_2 [C]_e \times [D]_e$$

অর্থাৎ $$\frac{[C]_e \times [D]_e}{[A]_e \times [B]_e} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (14.1)$$

K ধ্রুবকরাশিটিকে উপরোক্ত বিক্রিয়াটির **সাম্য-ধ্রুবক** (Equlibrium Constant) বা **ভর-ক্রিয়া সূত্র ধ্রুবক** (Mass Law Constant) বলা হয় ; সাম্য-ধ্রুবকের মান গতিবেগ ধ্রুবক দুইটির অনুপাতের সমান (গতিবেগ ধ্রুবক সম্পর্কে বিশদ আলোচনার জন্য বিংশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য)।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : (1) লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, $[A]_e$, $[B]_e$ ইত্যাদি প্রাথমিক গাঢ়ত্ব নহে, সাম্যাবস্থায় মোলার গাঢ়ত্বের মান। পরবর্তী আলোচনাদিতে অবশ্য সাম্যাবস্থার গাঢ়ত্ব প্রকাশ করিতে '*e*' চিহ্নটি বর্জন করিয়া কেবল তৃতীয় বন্ধনী অর্থাৎ [A], [B] ইত্যাদি সংকেত ব্যবহার করা হইবে।

(2) K-এর মান প্রকাশকটিতে উৎপন্নক রাশিসমূহকে লব (numerator) হিসাবে ও বিকারক-সমূহকে হর হিসাবে (denominator) ব্যবহার করিবার রীতি অনুসরণ করা হইয়াছে।

(3) লক্ষ্য করিতে হইবে যে, কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় K-এর মান সর্বদা অপরিবর্তিত (ধ্রুবক) থাকে, কিন্তু তাপমাত্রার পরিবর্তন করিলে K-এর মানও পরিবর্তিত হয়, কারণ k_1 ও k_2-এর মান তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল।

$2A \rightarrow C+D$ ধরণের বিক্রিয়াকে $A+A \rightarrow C+D$ হিসাবে মনে করা যাইতে পারে এবং এইক্ষেত্রে ভর ক্রিয়া সূত্র সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতভাবে লেখা যায়—

$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [A]} = \frac{[C] \times [D]}{[A]^2} \quad \ldots \quad \ldots \quad (14.2)$$

সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে,

$aA + bB + \ldots \Longleftrightarrow gG + hH + \ldots\ldots$ধরণের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে আমরা পাই :

$$K = \frac{[G]^g \times [H]^h \times \ldots\ldots}{[A]^a \times [B]^b \times \ldots\ldots} \quad \ldots \quad \ldots \quad (14{\cdot}3)$$

এই সমীকরণটি ভর-ক্রিয়া সূত্রের সার্বজনীন গাণিতিক রূপ এবং ইহাকে তাপগতীয় ভিত্তিতেও প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে (৫২৪ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। সমীকরণটির মূল বক্তব্যকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায় : কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় উৎপন্ন পদার্থসমূহের গাঢ়ত্বের গুণফলকে বিকারক পদার্থসমূহের গাঢ়ত্বের গুণফল দ্বারা ভাগ করিলে প্রাপ্ত ভাগফল সর্বদা অপরিবর্তিত ধ্রুবকরাশি হইয়া থাকে ; অবশ্য প্রতিটি পদার্থের গাঢ়ত্বকে রাসায়নিক সমীকরণে উহার সংকেতের সহগ-সংখ্যার ঘাতে (power) উন্নীত করা প্রয়োজন (প্রকৃত

সাম্য-ধ্রুবক সম্পর্কিত আলোচনার জন্য ৩:৫ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। এই ধ্রুবককে সাম্য-ধ্রুবক (K) বলা হয়।

গ্যাসীয় বিক্রিয়া : K_p ও K_c (Gaseous Reactions : K_p and K_c) : গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রটি প্রয়োগকালে গাঢ়ত্বের স্থলে আংশিক চাপ (partial pressure) ব্যবহার করা যাইতে পারে ; কারণ, যে-কোন গ্যাসের গাঢত্ব উহার আংশিক চাপের সমানুপাতিক। আংশিক চাপকে "P" চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হইলে $A+B \rightleftharpoons C+D$ গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$\text{(i)} \quad K_p = \frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B} \quad \text{এবং (ii)} \quad K_c = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} \cdots (14.4)$$

এই সমীকরণ দুইটিতে K_p ও K_c উভয়েই সাম্য-ধ্রুবক, কিন্তু লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, আংশিক চাপ ব্যবহার করিয়া প্রাপ্ত সাম্য 'ধ্রুবক K_p-এর মান গাঢ়ত্ব ঘটিত সাম্য-ধ্রুবক K_c-এর মানের সমান নাও হইতে পারে ; যাহা হউক, যে-ক্ষেত্রে ভুল বোঝার কোনপ্রকার অবকাশ নাই, সেইক্ষেত্রে অতঃপর আমরা সাধারণভাবে K-চিহ্ন ব্যবহার করিব।

K_p ও K_c-এর পারস্পরিক সম্পর্ক সহজেই নির্ধারণ করা যাইতে পারে। 2.2 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই : $PV = nRT$; সুতরাং, $P = (n/V)RT = cRT$। অতএব, উপরের রীতি অনুসরণ করিলে লেখা যাইতে পারে : $P_A = [A]RT$, $P_B = [B]RT$ ইত্যাদি। $aA + bB + \cdots \rightleftharpoons gG + hH \cdots$ সাধারণ সমীকরণটির K_p-র সংজ্ঞায় P-এর উল্লিখিত মান বসাইলে আমরা পাই :

$$K_p = \frac{P_G{}^g \times P_H{}^h \times \cdots}{P_A{}^a \times P^b{}_B \times \cdots} = \frac{[G]^g \times [H]^h \times \cdots}{[A]^a \times [B]^b \times \cdots}(RT)^{(g+h+\ldots)-(a+b+\ldots)}$$

$$\therefore \quad K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad (14.5)$$

Δn হইল বিক্রিয়ার ফলে মোল-সংখ্যার বৃদ্ধি, অর্থাৎ উৎপন্ন পদার্থ ও বিকারক পদার্থসমূহের মোল-সংখ্যার অন্তরফল।

K_p-এর একক : ভাপগতীয় প্রতিপাদন হইতে বুঝা যাইবে, K_p-এর সংজ্ঞায় ব্যবহৃত *P*-রাশিগুলি (সমী: 14.4) প্রকৃতপক্ষে P/P_o, যেখানে P_o হইল আদর্শ চাপ। আমরা যেহেতু 1 বায়ুচাপকে আদর্শ চাপ বলিয়া গ্রহণ করিয়াছি, সুতরাং P রাশিগুলি বায়ুর চাপ এককে প্রকাশিত চাপের সঙ্গে সংখ্যাগতভাবে সমান, কিন্তু ইহারা একক-হীন সংখ্যা মাত্র। সুতরাং সাম্য ধ্রুবক K-এর কোন একক নাই। এইজন্য K-এর লগারিদম নেওয়া চলে (দ্রষ্টব্য : log 2 এর অর্থ আছে কিন্তু log Rs.2 সম্পূর্ণ অর্থহীন)। কিন্তু K কিরূপ সমীকরণের সহিত সম্পর্কিত ইহা

বোঝার সুবিধার জন্য ইহাকে অনেক সময় বায়ুচাপ এককে (যথা বায়ুচাপ^{1}, বায়ুচাপ^{2} ইত্যাদি) প্রকাশ করা হয়, যদিও ইহা নীতিগতভাবে ঠিক নহে।

উদাহরণ 1. 600°C তাপমাত্রায় $SO_2+\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$ বিক্রিয়ার K_c-এর মান 61.7। K_p-এর মান গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে, Δn=উৎপন্ন পদার্থের মোল-সংখ্যা ও বিকারক পদার্থ দুইটির মোল সংখ্যার অন্তর-ফল$=1-1\frac{1}{2}=-\frac{1}{2}$। 14.5 নং সমীকরণে Δn-এর এই মান বসাইলে আমরা পাই, $Kp=61.7 \times(0.0821 \times 837)^{-\frac{1}{2}}=7.29$। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, গাঢ়ত্ব, চাপ এবং R যথাক্রমে মোল/লিটার, বায়ুচাপ, এবং লিটার-বায়ুচাপ এককে প্রকাশিত মানের সহিত সংখ্যাগতভাবে সমান।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার শর্ত ও পরাবর্ত্যতা (Criteria of Chemical Equilibrium and Reversibility) : সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে, যে-কোন রাসায়নিক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে নিম্নলিখিত তিনটি শর্ত অতি অবশ্যই প্রতিপালিত হইতে হইবে :

(ক) সাম্যাবস্থার স্থায়িত্ব,

(খ) উভয় দিক হইতে সাম্যাবস্থার প্রতিষ্ঠা, এবং,

(গ) বিক্রিয়ার অসম্পূর্ণতা।

(ক) সাম্যাবস্থার স্থায়িত্ব : যে-কোন সিস্টেম সাম্যাবস্থায় উপনীত হইবার পর উহার বাহ্যিক অবস্থা অপরিবর্তিত রাখিলে সিস্টেমের পদার্থিক গঠন (composition) চিরস্থায়ীভাবে অপরিবর্তিত থাকে। অবশ্য এমন কিছু কিছু প্রাকৃতিক সিস্টেমের সন্ধান পাওয়া গিয়াছে যাহাদের ক্ষেত্রে প্রকৃত সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত না হইলেও আপাত দৃষ্টিতে উহারা সাম্যাবস্থায় আছে বলিয়া মনে হয় ; কারণ, এইরূপ সিস্টেম সাম্যাবস্থার প্রতি এত ধীরগতিতে অগ্রসর হয় যে, বাস্তব পরীক্ষানিরীক্ষা দ্বারা তাহা সনাক্ত করা সম্ভব হয় না। কিন্তু সিস্টেমটির উপর উপযুক্তভাবে কোনরূপ পীড়ন (shock or impulse) সৃষ্টি করিলে সঙ্গে সঙ্গে উহা সাম্যাবস্থায় উপনীত হয়। উদাহরণস্বরূপ বলা যাইতে পারে, সাধারণ তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের মিশ্রণ যথেষ্ট স্থায়ী বলিয়া মনে হইলেও প্লাটিনামের আস্তরণযুক্ত অ্যাসবেস্টসের উপস্থিতিতে উপাদান দুইটির মধ্যে অতি দ্রুত রাসায়নিক মিলন ঘটিয়া সিস্টেমটি প্রকৃত সাম্যাবস্থায় উপনীত হয়। ওজোন-গ্যাস আপাত-সাম্যাবস্থার আর একটি ভাল উদাহরণ। এই ধরণের আপাত-সাম্যকে অনেক সময় আপাত-স্থায়ী অবস্থা (metastable state) বলা হয় ; যদি অস্থায়ী অবস্থাটির উপাদানিক গঠন কোন উচ্চতর তাপমাত্রার সাম্য গঠনের অনুরূপ হয় তাহা হইলে এইরূপ আপাত-সাম্যকে অনেক সময় বিধৃত সাম্যাবস্থা (Frozen or arrested equilibrium) বলা হইয়া থাকে।

(খ) উভয় দিক হইতে সাম্যাবস্থার প্রতিষ্ঠা : বিশুদ্ধ অ্যামোনিয়া গ্যাসের মধ্যে তড়িৎস্ফুরণ করিলে শতকরা 93 ভাগ অ্যামোনিয়া নাইট্রোজেনে ও হাইড্রোজেনে বিয়োজিত হয়। কিন্তু 1 : 3 অনুপাতে মিশ্রিত নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের মিশ্রণের মধ্যে তড়িৎস্ফুরণ করিলে গ্যাসীয় উপাদান দুইটির শতকরা 7 ভাগ পরস্পর মিলিত হয় এবং শতকরা 93 ভাগ নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেন অপরিবর্তিত পড়িয়া থাকে। ইহা হইতে বুঝা যায় বিশুদ্ধ অ্যামোনিয়া, অথবা উহার

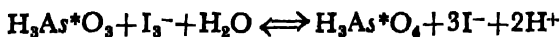
বিয়োজনজাত পদার্থদ্বয়—যাহা লইয়াই পরীক্ষা শুরু করা হউক না কেন, সিস্টেমটি অবশেষে একই সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় যাহার উপাদানিক গঠন আর পরিবর্তন করা সম্ভব নহে। ইথাইল অ্যাল-কোহল ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিক্রিয়ায় এস্টার গঠনের ক্ষেত্রে বিজ্ঞানী বার্থেলো ও স্যঁা জিল্ এই তথ্যটি সর্বপ্রথম পরীক্ষামূলকভাবে প্রতিপন্ন করিতে সক্ষম হন; প্রকৃত সাম্যাবস্থার ইহাই সর্বাধিক নির্ভরযোগ্য শর্ত।

(গ) বিক্রিয়ার অসম্পূর্ণতা: সাম্য-ধ্রুবকের সমীকরণটি লক্ষ্য করিলে অতি সহজেই বুঝা যায় যে, রাসায়নিক বিক্রিয়াকালে কোন পদার্থই সম্পূর্ণ নিঃশেষিত হওয়া সম্ভব নহে; কারণ তাহা হইলে সিস্টেমের অন্তর্ভুক্ত এক বা একাধিক পদার্থের গাঢ়ত্ব শূন্য (0) হওয়ার দরুণ সাম্য-ধ্রুবক-K-এর মান শূন্য বা অসীম হইতে হইবে, যাহা সম্পূর্ণ অবাস্তব। সুতরাং, কোনপরাবর্ত্য বিক্রিয়ায় উৎপন্ন পদার্থসমূহকে সিস্টেমের মধ্যে আবদ্ধ রাখিলে বিক্রিয়াটি কোন দিকেই সুসম্পূর্ণ হওয়া কখনই সম্ভব নহে। হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের রাসায়নিক সংযোগ ইত্যাদি অনেক বিক্রিয়া আপাতদৃষ্টিতে সম্পূর্ণ মাত্রায় ঘটিয়া থাকে বলিয়া মনে হয়, কিন্তু ইহার প্রকৃত কারণ হইল এই যে, এই সকল ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা কোন এক পার্শ্বের অতি সন্নিকটে অবস্থান করে।

অপরাবর্ত্য বিক্রিয়া (Irreversible Reactions): তাত্ত্বিক বিচারে সকল বিক্রিয়াকেই পরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট মনে করা যাইতে পারে, যদিও এমন কিছু কিছু বিক্রিয়া আছে যাহাদের পরাবর্ত্যতা সনাক্ত করা অত্যন্ত কঠিন। $KClO_3$-এর বিয়োজন, কার্বন ও কার্বনঘটিত যৌগের অক্সিজেনের মধ্যে দহন, খাদ্যের পরিপাক ক্রিয়া, ইত্যাদি বিক্রিয়াকে বিপরীত দিকে নিষ্পন্ন করিবার উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থা পরীক্ষাগতভাবে সৃষ্টি করা নিঃসন্দেহে অতি সুকঠিন, প্রায় অসম্ভব বলিলেও চলে। কিন্তু নীতিগতভাবে এই সকল বিক্রিয়া এবং অনুরূপ যাবতীয় বিক্রিয়াই পরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং বস্তুতঃপক্ষে তাপগতীয় মুক্ত-শক্তির ভিত্তিতে ($\triangle G^\circ = -RT ln K$) K-এর মানও গণনা করা যায়। অবশ্য এই সকল ক্ষেত্রে K একটা বৃহৎ রাশি হইতে বাধ্য। বাস্তবক্ষেত্রে আমরা যে এই ধরণের বিক্রিয়াকে বিপরীত দিকে চালিত করিতে পারি না, উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থা সম্পর্কে অজ্ঞতাই তাহার মূল কারণ। **সুতরাং, প্রকৃত বিচারে কোন বিক্রিয়াই অপরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট নহে।**

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার গতীয় প্রকৃতি (Dynamic Nature of Chemical Equilibrium): কোন পরাবর্ত্য বিক্রিয়া সাম্যাবস্থায় উপনীত হইলে বিক্রিয়াটি যে প্রকৃতপক্ষে স্তব্ধ হইয়া যায় না, কেবলমাত্র সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়ার গতিবেগ পরস্পর সমান হইবার ফলেই সাম্যাবস্থার উদ্ভব ঘটে (Fig. 81), ইদানীংকালে বহু বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ট্রেসার (tracer) হিসাবে তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ ব্যবহার করিয়া ইহা পরীক্ষামূলকভাবে প্রমাণিত করা গিয়াছে। নিম্নে এই বিষয়ে একটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল।

জলীয় দ্রবণে আয়োডিনের সহিত বিক্রিয়ায় আর্সেনিয়াস অ্যাসিড আরসেনিক অ্যাসিডে জারিত হয় ; আয়োডিন সাধারণতঃ কোন আয়োডাইড লবণের উপস্থিতিতে ব্যবহার করা হয় যাহাতে জলীয় দ্রবণে আয়োডিন I_3^- আয়ন রূপে থাকে। এই বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$H_3As^*O_3 + I_3^- + H_2O \Longleftrightarrow H_3As^*O_4 + 3I^- + 2H^+$$

নিউট্রন দ্বারা আঘাতের ফলে সাধারণ আর্সেনিক তেজস্ক্রিয় আর্সেনিকে (As^*) রূপান্তরিত হয় এবং উহা হইতে প্রচলিত পদ্ধতিতে তেজস্ক্রিয় আর্সেনিয়াস অ্যাসিড প্রস্তুত করা যাইতে পারে। বাস্তব পরীক্ষা হইতে লক্ষ্য করা যায় যে, জলীয় দ্রবণে নিষ্ক্রিয় (সাধারণ) আর্সেনিক অ্যাসিডের উপস্থিতিতে এই তেজস্ক্রিয় আর্সেনিয়াস অ্যাসিডের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না। এখন, যদি এমন একটি সাম্য-মিশ্রণ প্রস্তুত করা হয় যাহাতে কেবল আর্সেনিয়াস অ্যাসিডটি তেজস্ক্রিয় ও অপর সকল উপাদান নিষ্ক্রিয় সাধারণ যৌগ, তাহা হইলে বাস্তব পরীক্ষায় লক্ষ্য করা যায় যে, সাম্যাবস্থার অবস্থানের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না এবং ইহাই আকাঙ্খিত ফলাফল। কিন্তু সাম্যাবস্থাস্থিত সিস্টেমের আর্সেনিক অ্যাসিড ও আর্সেনিয়াস অ্যাসিডের তেজস্ক্রিয়তা যদি কিছু সময় পর পর পরীক্ষা করা হয়, তাহা হইলে দেখা যাইবে যে, প্রথমোক্ত যৌগটি ধীরে ধীরে তেজস্ক্রিয় হইয়া উঠিতেছে ও দ্বিতীয় যৌগটির তেজস্ক্রিয়তা ঐ একই হারে হ্রাস পাইতেছে এবং তেজস্ক্রিয়তার হ্রাস-বৃদ্ধির এই হার ভর-ক্রিয়া সূত্রের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ। এই পরীক্ষা হইতে অতি সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত হয় যে, সাম্যাবস্থায় মোট বিক্রিয়া আপাতদৃষ্টিতে স্তব্ধ হইলেও সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়া দুইটি সমান গতিবেগে নিষ্পন্ন হইতে থাকে।

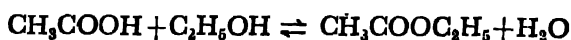
রাসায়নিক সাম্যাবস্থার গতীয় প্রকৃতির আর একটি উদাহরণ নিয়ে আলোচনা করা হইল, যথা—

$$^*Fe^{+++} + Fe^{++} \rightleftharpoons {}^*Fe^{++} + Fe^{+++}$$

ফেরিক ও ফেরাস আয়নের মিশ্রণে ফেরিক আয়ন ক্রমাগত ফেরাস আয়নে পরিবর্তিত হয় এবং ফেরাস আয়নও ক্রমাগত তুল্যাংক পরিমাণ ফেরিক আয়নে রূপান্তরিত হয়। সুতরাং, Fe^{+++} ও Fe^{++} আয়নের মিশ্রণে আপাতদৃষ্টিতে কোনরূপ পরিবর্তন লক্ষিত না হইলেও উল্লিখিত ইলেকট্রন আদান-প্রদান বিক্রিয়াটি অবিরত নিষ্পন্ন হইতেছে। তেজস্ক্রিয় ফেরিক আয়ন ($^*Fe^{+++}$) ব্যবহার করিয়া একটি ফেরিক্-ফেরাস্ মিশ্রণ প্রস্তুত করিলে লক্ষ্য করা যায় যে, ফেরাস্ আয়নের তেজস্ক্রিয়তা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায় এবং ফেরিক্ আয়নের তেজস্ক্রিয়তা ঐ একই হারে হ্রাস পায়। এই পরীক্ষা ফেরিক্ ও ফেরাস্ আয়নের পারস্পরিক রূপান্তর-ক্রিয়া সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত করে ; এমন কি, এইরূপ রূপান্তরের মাত্রিক পরিমাপ করাও সম্ভবপর। ইদানীংকালে বহু বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এই ধরণের পরীক্ষানিরীক্ষা করা হইয়াছে এবং ইহা হইতে রাসায়নিক সিস্টেম ও রাসায়নিক সাম্যাবস্থার গতীয় প্রকৃতি সুনিশ্চিতরূপে প্রমাণিত করা সম্ভব হইয়াছে।

ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগ (Application of the Law of Mass Action) : ভর-ক্রিয়া সূত্রের ভিত্তিতে প্রাপ্ত সমীকরণ বাস্তব তথ্যাদির সহিত কতদূর সঙ্গতিপূর্ণ তাহা বিচার করিবার উদ্দেশ্যে কয়েকটি তরল ও গ্যাসীয় সমসত্ত্ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগপদ্ধতি নিয়ে আলোচনা করা হইল।

(ক) ইথাইল অ্যালকোহলের এস্টারে রূপান্তর: এই সমসত্ত্ব তরল সিস্টেমটির বিক্রিয়া নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

প্রাথমিক অবস্থায় :—	a	b	o	o
সাম্যাবস্থায় :—	$a-x$	$b-x$	x	x

সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে নিশ্চিতভাবে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{[CH_3COOC_2H_5]\,[H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = K \quad \dots \quad \dots \quad (14.6)$$

বিশেষ দ্রষ্টব্য :—এই গ্রন্থের সর্বত্র ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে উৎপন্ন পদার্থসমূহকে (দক্ষিণ পার্শ্ব) লব হিসাবে ও বিকারক পদার্থসমূহকে (বাম পার্শ্ব) হর হিসাবে ব্যবহার করিবার রীতি অনুসরণ করা হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, কোন কোন গ্রন্থকার ইহার বিপরীত রীতি অনুসরণ করেন।

ধরা যাক, a মোল পরিমাণ অ্যাসিড ও b মোল পরিমাণ অ্যালকোহল লইয়া বিক্রিয়া আরম্ভ করা হইল, এবং, ধরা যাক, x মোল পরিমাণ অ্যাসিড ও সম-পরিমাণ অ্যালকোহলের বিক্রিয়ায় এস্টার উৎপন্ন হইবার পর সিস্টেমটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হইল। তাহা হইলে অন্তিম সিস্টেমে $(a-x)$ মোল অ্যাসিড, $(b-x)$ মোল অ্যালকোহল, x মোল এস্টার ও x মোল জল থাকিবে। সিস্টেমের মোট আয়তন যদি V হয়, তাহা হইলে সাম্যাবস্থায় অ্যাসিড, অ্যালকোহল, এস্টার ও জলের মোলার গাঢ়ত্ব হইবে, যথাক্রমে, $\frac{a-x}{V}$, $\frac{b-x}{V}$, $\frac{x}{V}$ ও $\frac{x}{V}$। ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$\frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{a-x}{V} \times \frac{b-x}{V}} = \frac{k_1}{k_2} = K, \text{ অথবা, } \frac{x^2}{(a-x)\,(b-x)} = K \quad \dots \quad (14.7)$$

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সাম্য-ধ্রুবক K-এর উল্লিখিত সমীকরণে V সম্পূর্ণ অনুপস্থিত, অর্থাৎ, এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান সিস্টেমের মোট আয়তনের উপর কিছুমাত্রও নির্ভর করে না। বস্তুতঃপক্ষে, যে সকল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মোট অণু-সংখ্যা পরিবর্তিত হয় না, তাহাদের ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান সিস্টেমের মোট আয়তনের উপর কোনভাবেই নির্ভরশীল নহে।

এই বিক্রিয়াটি সম্পর্কে সর্বপ্রথম গবেষণা করেন বিজ্ঞানী বার্থেলো ও পিঁয়া দ স্যাঁ জিল্ (পৃঃ ৩১৩)। তাঁহারা এক মোল অ্যাসিডের সহিত বিভিন্ন পরিমাণ অ্যালকোহল মিশ্রিত করিয়া দ্রুত সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠার উদ্দেশ্যে মিশ্রণটিকে দুই-মুখ-বন্ধ কাঁচনলে 100°C তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করেন। নলগুলিকে অতঃপর অতি দ্রুত ঠাণ্ডা করিয়া উহাতে অপরিবর্তিত অ্যাসিডের পরিমাণ টাইট্রেশন দ্বারা নির্ধারণ করা হয় এবং ইহা হইতে উৎপন্ন এস্টারের পরিমাণ সহজেই গণনা করা যায়। বিজ্ঞানীদ্বয় লক্ষ্য করেন যে, পরীক্ষায় প্রাপ্ত ফলাফল ভর-ক্রিয়া সূত্রের ভিত্তিতে গণনাকৃত মানের সহিত যথেষ্ট সামঞ্জস্যপূর্ণ ; নিম্নের তালিকা হইতে ইহা স্পষ্ট বুঝা যাইবে।

অ্যালকোহল a	উৎপন্ন এস্টার (পরীক্ষামূলক মান)	উৎপন্ন এস্টার (গণনাকৃত মান)
0 05	0 05	0 049
0.18	0 171	0.171
0.33	0.293	0.301
0.50	0 414	04 23
1.00	0.665	K 4
1.50	.0 789	0.785
2.24	0.876	0.864
8.00	0 966	0 970

ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগপদ্ধতি সম্পর্কে একটি মন্তব্য (A Remark on the Method of Application of the Law of Mass Action) : কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রটি প্রয়োগ করিতে হইলে সর্বপ্রথমেই স্পষ্টভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, বিকারকসমূহের প্রাথমিক পরিমাণ নির্দিষ্ট করিয়া দিলেও বিক্রিয়াটি কত মাত্রায় নিষ্পন্ন হইবে তাহা এই সূত্রটি হইতে স্বাধীনভাবে গণনা করা সম্ভব নহে। পক্ষান্তরে, যদি বিকারকসমূহের কোন নির্দিষ্ট অনুপাতের ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান (সুতরাং K-এর মান) পরীক্ষার দ্বারা পূর্বেই নির্ণীত করা হইয়া থাকে, কেবল তাহা হইলেই বিকারকসমূহের অপর যে-কোন প্রাথমিক অনুপাতের ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান এই সূত্রটির সাহায্যে গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নে এই সম্পর্কে একটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল।

উদাহরণ 2. অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও অ্যালকোহল সম-আণবিক অনুপাতে মিশ্রিত করিলে উহাদের শতকরা 66.5 ভাগ পরিমাণ এস্টারে রূপান্তরিত হয়। এক মোল অ্যাসেটিক অ্যাসিডের সহিত পৃথক পৃথকভাবে 0·5, 4, বা 8 মোল অ্যালকোহল মিশ্রিত করিলে কত পরিমাণ এস্টার উৎপন্ন হইবে তাহা গণনা কর।

1 মোল অ্যাসিড ও 1 মোল অ্যালকোহলের পারস্পরিক বিক্রিয়ায় 0.665 মোল এস্টার উৎপন্ন হয়, অর্থাৎ, $a=1$, $b=1$, $x=0.665$। ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে (14.7 নং সমীকরণে) এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$K = \frac{[\text{এস্টার}]\,[\text{জল}]}{[\text{অ্যাসিড}]\,[\text{অ্যালকোহল}]} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$$= \frac{(0.665)^2}{(1-0.665)(1-0.665)}$$

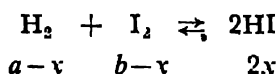
$$= 4 \ (\text{প্রায়})$$

0.5 মোল অ্যালকোহল ও 1 মোল অ্যাসিডের ক্ষেত্রে $a=1$, $b=0.5$; সুতরাং আমরা পাই :

$$4 = \frac{x^2}{(0.5-x)(1-x)}$$

এই সমীকরণটি প্রকৃতপক্ষে একটি দ্বিঘাত সমীকরণ এবং উহাকে সমাধান করিলে x-এর দুইটি মান পাওয়া যায়, যথা, $x=0.423$ ও 1.57 , দ্বিতীয় মানটি স্পষ্টতঃই গ্রহণযোগ্য নহে, কারণ 0.5 মোল অ্যালকোহল হইতে কখনই 1.57 মোল এস্টার উৎপন্ন হইতে পারে না। সুতরাং, উৎপন্ন এস্টারের পরিমাণ = 0.423 মোল। অনুরূপভাবে, $a=1$ ও $b=4$ হইলে আমরা পাই $x=0.93$, এবং $a=1$ ও $b=8$ হইলে $x=0.97$। সুতরাং, শতকরা যথাক্রমে 42.3, 93 ও 97 ভাগ অ্যাসিড এস্টারে রূপান্তরিত হইবে।

(খ) হাইড্রায়োডিক অ্যাসিড উৎপাদন : এই সমসত্ব সিস্টেমটির সমীকরণ :

$$\begin{array}{ccccc} H_2 & + & I_2 & \rightleftharpoons & 2HI \\ a-x & & b-x & & 2x \end{array}$$

ধরা যাক, a মোল হাইড্রোজেন ও b মোল আয়োডিনের মিশ্রণকে V আয়তন-বিশিষ্ট আধারে উত্তপ্ত করা হইল এবং মনে করা যাক, $2x$ মোল হাইড্রায়োডিক অ্যাসিড উৎপন্ন হইল। তাহা হইলে সাম্যাবস্থায় অপরিবর্তিত হাইড্রোজেন ও আয়োডিনের মোল-সংখ্যা হইবে যথাক্রমে $(a-x)$ ও $(b-x)$। ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$K_c = K_p = \frac{[HI]^2}{[H_2]\ [I_2]} = \frac{4x^2}{(a-x)\ (b-x)} \quad \cdots \quad \cdots \quad (14.8)$$

দ্রষ্টব্য : (1) এক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা, আয়তন (V) বা চাপ(P)-এর উপর নির্ভরশীল নহে, কারণ $\Delta n=0$;

(2) এক্ষেত্রে K_p এবং K_c-এর মান অভিন্ন, কারণ $\Delta n=0$;

(3) 14.8 নং সমীকরণে $4x^2$ ব্যবহার প্রথাগত মাত্র ; x^2 লিখিলেও চলিত, কিন্তু ইহা প্রথা-বিরুদ্ধ।

(4) অনুরূপ বিক্রিয়াদ্বয় ($H_2+Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$ এবং $2H_2+Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$) অত্যন্ত জটিল ধরণের।

1899 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী বোডেনস্টাইন (Bodenstein) এই বিক্রিয়াটি সম্পর্কে বিশদ পরীক্ষানিরীক্ষা করেন। বিভিন্ন জ্ঞাত অনুপাতে হাইড্রোজেন ও আয়োডিনের

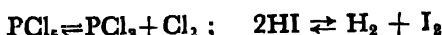
মিশ্রণকে দুই-মুখ-বন্ধ নলে 444°C তাপমাত্রায় (সালফারের স্ফুটনাংক) উত্তপ্ত করা হয়। সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠার উদ্দেশ্যে যথেষ্ট সময় অতিবাহিত হইতে দেওয়ার পর কাঁচনলগুলিকে সহসা শীতল করা হয় (বিধৃত সাম্যাবস্থা) এবং অপরিবর্তিত আয়োডিন ও উৎপন্ন হাইড্রোজেন আয়োডাইডকে পটাশিয়াম হাইড্রক্সাইডে শোষিত করিয়া অপরিবর্তিত হাইড্রোজেনের পরিমাণ পরিমাপ করা হয়; আয়োডিন ও হাইড্রোজেন আয়োডাইড শোষণের পর প্রাপ্ত দ্রবণটিকে প্রচলিত পদ্ধতি অনুযায়ী রাসায়নিক বিশ্লেষণ করা হয়। এই বিক্রিয়াটি সম্পর্কে ইদানীংকালের একটি পরীক্ষায় প্রাপ্ত ফলাফলের ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নের তালিকাটি হইতে ভর-ক্রিয়া সূত্রের সত্যতা স্পষ্ট প্রতিপন্ন হইবে। তালিকায় উল্লিখিত প্রথম

আংশিক চাপ, বায়ুচাপ			K_p
H_2	I_2	HI	
0 1654	0 09783	0 9447	0 01803
0 2583	0.04229	0 7763	0 01812
0 1274	0 1339	0 9658	0.01829
0.1034	0 1794	0 0129	0 01808
0.02703	0 02745	0 2024	0 01812
0.06443	0 06540	0.4821	0 01813

চারটি পরীক্ষা বাম পার্শ্ব (HI-এর গঠন) হইতে এবং শেষ দুইটি পরীক্ষা দক্ষিণ পার্শ্ব (HI-এর বিয়োজন) হইতে আরম্ভ করা হইয়াছিল। তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, সকল পরীক্ষাতেই K-এর মান মোটামুটি অপরিবর্তিত ধ্রুবক আছে। ইহা হইতে বিক্রিয়াটির পরাবর্ত্য প্রকৃতি এবং ভর-ক্রিয়া সূত্রের সত্যতা নিঃসন্দেহে প্রমাণিত হইতেছে।

(গ) গ্যাসের তাপীয় বিয়োজন : গ্যাসীয় বিয়োজনের বিচারের জন্য সাম্যাবস্থা ধ্রুবকের প্রয়োগ বিশেষ সুবিধাজনক। প্রথমে আমরা একটি অণুর দুইটি বিভিন্ন অণুতে বিভাজনের বিষয়ে আলোচনা করিব। কয়েকটি অতি পরিচিত উদাহরণ হইল—

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2 ; \quad 2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

$$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2 ; \quad NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl ;$$

$$\therefore \quad K = \frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2} = \frac{x^2}{(2a-2x)^2} \qquad (14\ 9)$$

গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে K_p-এর ব্যবহার K_c হইতে বেশী সুবিধাজনক ও প্রচলিত। 1 মোল PCl_5 V আয়তনে ও P বায়ুচাপে বাষ্পীভূত করা হইয়াছে ও ইহার বিয়োজন মাত্রা a (পৃঃ ৫৮)। $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

এই অবস্থায় প্রত্যেকটি উপাদানের আংশিক চাপ (পৃঃ ২১৭, সমী 11.8) নীচের তালিকায় দেখান হইল।

উপাদান	প্রাথমিক	সাম্যাবস্থায়		
	মোল সংখ্যা	মোল-সংখ্যা	মোল-ভগ্নাংশ	আংশিক চাপ
PCl_5	1	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$	$[(1-\alpha)/(1+\alpha)]P$
PCl_3	0	α	$\alpha/(1+\alpha)$	$[(\alpha/1+\alpha)]P$
Cl_2	0	α	$\alpha/(1+\alpha)$	$\alpha[(1+\alpha)]P$
সাম্যাবস্থায় মোট মোল-সংখ্যা $=1+\alpha$				

সুতরাং, $$K_p = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} P \quad (14.10)$$

দ্রষ্টব্য : (১) Eqn 14.10 হইতে সহজেই বোঝা যায় যে, বিয়োজন-মাত্রা (α) মোট চাপ P-এর উপর নির্ভরশীল এবং প্রযুক্ত চাপ বাড়িলে বিয়োজন-মাত্রা কমে এবং চাপ কমিলে বিয়োজন-মাত্রা বাড়ে।

(২) K_c-এর মান সরাসরি, কিম্বা K_p-এর মান হইতে গণনা করা যায়।

$$K_c = \frac{[PCl_3] \times [Cl_2]}{[PCl_5]} \quad \frac{\alpha^2}{-\alpha)]} \quad \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad (14.11)$$

(৩) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, কিম্বা $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$-এর ক্ষেত্রে প্রথা-অনুযায়ী K_p-এর বর্ণনায় 14.10 সমীকরণ হইতে সামান্য পরিবর্তন হয়। শিক্ষার্থীদের ইহা প্রতিপাদন করা বাঞ্ছনীয়।

(৪) K_p তাপমাত্রার সহিত পরিবর্তনশীল (সমী: 14.20), সুতরাং α-ও তাপমাত্রা বৃদ্ধির সহিত বৃদ্ধি পায়, কারণ বিয়োজন একটি তাপশোষক বিক্রিয়া $[\Delta H=(+)]$।

উদাহরণ 3. (ক) সাধারণ বায়ুচাপে ও 180°C তাপমাত্রায় ফসফরাস পেন্টাক্লোরাইড শতকরা 41.7 ভাগ বিয়োজিত হয়। আংশিক চাপ ব্যবহার করিয়া এই বিয়োজন-ক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবক গণনা কর। (খ) স্বাভাবিক বায়ুচাপের দ্বিগুণ চাপে বিয়োজন-মাত্রা ও সাম্য-ধ্রুবক গণনা কর।

(ক) 14.11 নং সমীকরণে $\alpha=0.417$ ও $P=1$ বসাইলে আমরা পাই :

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P = \frac{(0.417)^2}{1-(0.417)^2} \times 1 = 0.21$$

$$Kc = Kp(RT)^{-\Delta n} = 0.21 \times (0.082 \times 453)^{-1} = 5.66 \times 10^{-3}$$

(খ) যখন $P=2$, তখন উপরোক্ত সমীকরণে $Kp=0.21$ ও $P=2$ বসাইলে আমরা পাই, $\alpha=$ 30% (সম্ভাব্য মোটামুটি মান)।

উদাহরণ 4. 1.5 বায়ুচাপে সাম্যাবস্থায় PCl_5-এ ক্লোরিনের শতকরা আয়তন ভাগ গণনা কর $Kp=0.202$)।

14.11 নং সমীকরণে $K_p=0.202$ ও $P=1.5$ বসাইলে আমরা পাই, $a=0.343$। এখন 11.11 নং সমীকরণ (২১৯ পৃষ্ঠা) অনুসারে, শতকরা আয়তন ভাগ=শতকরা মোল পরিমাণ=মোল ভগ্নাংশ× $100=100a(1+a)=25.5\%$

হ্যালোজেন অণুর বিয়োজন ঃ যথেষ্ট উচ্চ তাপমাত্রায় সকল হ্যালোজেন মৌলই নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুযায়ী উহাদের পরমাণুতে বিয়োজিত হয় ঃ $X_2 \rightleftharpoons 2X$, যথা $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$; $I_2 \rightleftharpoons 2I$ ইত্যাদি ; আয়োডিনের বিয়োজন-প্রবণতা অন্যান্য হ্যালোজেনের তুলনায় সর্বাধিক। যথা,

1000°C তাপমাত্রায় ক্লোরিণ অতি স্বল্প মাত্রায় (10,000 ভাগে 1 ভাগ) এবং ব্রোমিন ও আয়োডিন উভয়েই উল্লেখযোগ্য মাত্রায় বিয়োজিত হইয়া থাকে (যথাক্রমে শতকরা 4 ভাগ ও শতকরা 20 ভাগ)।

নীতিগতভাবে এই বিয়োজন পূর্ব্ব অনুচ্ছেদের উদাহরণগুলি হইতে কোনপ্রকারে পৃথক নহে এবং বিয়োজন মাত্রা (a) বাষ্প-ঘনত্ব হইতে (সমীঃ 4 8, পৃঃ ৫৮) সহজেই পরিমাপ করা যায়। এবং, (a) হইতে K_p-এর মান সহজেই গণনা করা যায়। পূর্ব্বের ন্যায় তালিকা বানাইয়া ইহা খুব সহজেই দেখান যায় যে—

$$K_p = \frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{4a^2}{1-a^2} P \quad \ldots \quad \ldots \quad (14.12)$$

নিম্নে কয়েকটি বিয়োজন-ধ্রুবকের মান তালিকাভুক্ত করা হইল।

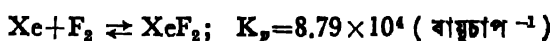
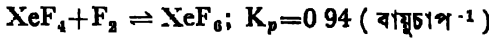
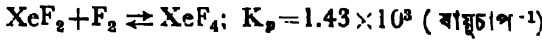
বিক্রিয়া	তাপমাত্রা	বিয়োজন-ধ্রুবক K_p (বায়ুচাপ)*
$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$	600°K	4.8×10^{-16}
,,	1000°	2.45×10^{-7}
,,	1800°	1.1×10^{-1}
$I_2 \rightleftharpoons 2I$	700°C	1.75×10^{-3}
,,	1001°C	1.67×10^{-1}
$H_2 \rightleftharpoons 2H$	3000°K	3.3×10^{-4}

*যদিও বিয়োজন-ধ্রুবক K_p-এর কোন একক নাই (পৃষ্ঠা ৩০৩) তবুও অনেক বিজ্ঞানী ইহার একক ব্যবহার করেন যাহাতে বুঝিবার সুবিধা হয় যে K_p বিয়োজন কি সংযোজন কোন বিক্রিয়ার সহিত সম্পর্কিত।

(ঙ) **জেনন-ফ্লোরিন সাম্যাবস্থা ঃ** ইদানীংকালে জেনন মৌলের (নিষ্ক্রিয় গ্যাসসমূহের অন্যতম) কয়েকটি বিভিন্ন ফ্লোরাইড যৌগ আবিষ্কৃত হইয়াছে। জেনন ও ফ্লোরিনের মিশ্রণকে উত্তপ্ত করিলে তিনটি যৌগ উৎপন্ন হয়। 240°C তাপমাত্রায় উহাদের গঠনবিক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবকের মান নিম্নে প্রদত্ত হইল ঃ

$$Xe+F_2 \rightleftharpoons XeF_2; \quad K_p=8.79\times10^4 \text{ (বায়ুচাপ}^{-1}\text{)}$$

$$XeF_2+F_2 \rightleftharpoons XeF_4;\ K_p=1.43\times10^3\ (\text{বায়ুচাপ}^{-1})$$

$$XeF_4+F_2 \rightleftharpoons XeF_6;\ K_p=0.94\ (\text{বায়ুচাপ}^{-1})$$

উপরোক্ত তথ্যাদি হইতে বুঝা যাইতেছে যে, উপাদানদ্বয়ের স্বাভাবিক অনুপাতের ক্ষেত্রে XeF_4 উৎপন্ন হইবে এবং জেনন অথবা ফ্লোরিন অতিরিক্ত পরিমাণে থাকিলে যথাক্রমে XeF_2 বা XeF_6 গঠিত হইবে ।

প্রকৃত তাপগতীয় সাম্য-ধ্রুবক : অ্যাকটিভিটি ভাগফল ও গাঢ়ত্ব ভাগফল (True Thermodynamic Equilibrium Constant. Activity Quotient and Concentration Quotient) : ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে আমরা এ পর্যন্ত কেবল গাঢ়ত্ব বা চাপ ব্যবহার করিয়াছি, কিন্তু সঠিক বিচারে ইহা অসঙ্গত, তাপগতিবিজ্ঞানের বিচারে সঠিক পদ্ধতি হইল গাঢ়ত্বের পরিবর্তে অ্যাকটিভিটি (activity) এবং চাপের পরিবর্তে ফিউগাসিটি (fugacity) ব্যবহার। অ্যাকটিভিটি ও ফিউগ্যাসিটি গুল্ডবার্গ ও ওয়াজের সক্রিয় ভরের (৩০০ পৃষ্ঠা) আধুনিক রূপ।

সুতরাং $A+B\cdots \rightleftharpoons C+D+$ সমীকরণের ক্ষেত্রে আমরা পাই :—

$$K' = \frac{aC \times aD}{aA \times aB \times}\cdots \quad (a=\text{অ্যাকটিভিটি এবং } K'=\text{প্রকৃত তাপগতীয় সাম্য-ধ্রুবক})$$

অ্যাকটিভিটির সংজ্ঞা অনুসারে, $a=\gamma c$ (γ হইল অ্যাকটিভিটি গুণাংক, ২৯৪ পৃষ্ঠা); অতএব উপরোক্ত সমীকরণে এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$K' = \frac{[C]\gamma_C \times [D]\gamma_D}{[A]\gamma_A \times [B]\gamma_B} = \frac{[C][D]}{[A]\times[B]} \times \frac{\gamma_C\gamma_D}{\gamma_A\gamma_B} = K_c \times Q\gamma \quad (14.13)$$

সুতরাং, গাঢ়ত্ব ভাগফল K_c (অর্থাৎ, গাঢ়ত্ব ব্যবহার করিয়া প্রাপ্ত সাম্য-ধ্রুবক) ও অ্যাকটিভিটি গুণাংক ভাগফল $Q\gamma$-এর গুণফল হইল প্রকৃত তাপগতীয় সাম্য-ধ্রুবক। অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের লঘু দ্রবণ, অথবা সাধারণ চাপের ক্ষেত্রে অ্যাকটিভিটি গুণাংকের মান প্রায় একক (1) হইয়া থাকে, অর্থাৎ $Q\gamma \approx$ প্রায় 1 ; সুতরাং, প্রকৃত তাপগতীয় সাম্য ধ্রুবকের পরিবর্তে K_p (অথবা K_c) ব্যবহার করিলে বিশেষ ভুল হয় না।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর চাপের প্রভাব (Effect of Pressure on Chemical Equilibrium) : সাম্য-ধ্রুবকের উপর চাপের কোন প্রভাব নাই, কিন্তু যে সকল ক্ষেত্রে সাম্য-ধ্রুবক সমীকরণের মধ্যে চাপ-পদ বর্তমান, সেই সকল ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা চাপের উপর নির্ভরশীল। অর্থাৎ যে সকল ক্ষেত্রে $\Delta n=0$ (অর্থাৎ উভয় পার্শ্বের মোট গ্যাসীয় অণুসংখ্যা পরস্পর সমান) সেই সকল ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা চাপ-নিরপেক্ষ। হাইড্রায়োডিক অ্যাসিড গঠনের ক্ষেত্রে ($H_2+I_2=2HI$) বোডেনস্টাইন-কৃত বিভিন্ন পরীক্ষার ফলাফলের ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নলিখিত তালিকা হইতে উল্লিখিত তথ্যটির সত্যতা বুঝা যাইবে।

মোল চাপ (বায়ুচাপ) :—	0.5	1.0	1.5	2.0
উৎপন্ন HI এর মোট পরিমাণ :—	0.404	0.428	0.444	0.426

কিন্তু, যে-সকল বিক্রিয়ায় অণুসংখ্যার পরিবর্তন ঘটে ($\Delta n\neq0$), অর্থাৎ বিক্রিয়া-

কালে সিস্টেমের আয়তন পরিবর্তিত হয় (যেমন, $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$; $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; $I_2 \rightleftharpoons 2I$ ইত্যাদি), সেই সকল ক্ষেত্রে বাহ্যিক চাপ পরিবর্তন করিলে সিস্টেমের সাম্যাবস্থার অবস্থান পরিবর্তিত হয়। দেখা গিয়াছে যে, এই ধরণের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে **বাহ্যিক চাপ বৃদ্ধি করিলে সাম্যাবস্থার অবস্থান সেই দিকে বিচ্যুত হয় যে দিকে আয়তনের সংকোচন ঘটে, অর্থাৎ যে দিকে মোল-সংখ্যা হ্রাস পায় ; চাপ হ্রাস করিলে ইহার বিপরীত পরিবর্তন ঘটে।** সুতরাং, স্থির তাপমাত্রায় বাহ্যিক চাপ বৃদ্ধি করিলে বিয়োজন-মাত্রা হ্রাস পাইবে ; এই তথ্য ভর-ক্রিয়া সমীকরণের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ (14.10,14.12. 14.22 নং সমীকরণ ইত্যাদি)। এই বিষয়ে আরও একটি উদাহরণ উল্লেখ করা যাইতে পারে : নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের বিক্রিয়ায় অ্যামোনিয়ার উৎপাদন অধিক চাপে অধিক কার্যকরী হইয়া থাকে ; কারণ অ্যামোনিয়া গঠনকালে মোল-সংখ্যা হ্রাস পায়। 500°C তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণের ক্ষেত্রে প্রাপ্ত নিম্নলিখিত তথ্যাদি হইতে উপরোক্ত বক্তব্যটির সত্যতা স্পষ্ট বুঝা যায় :

মোট চাপ :—	1	10	50	100	300	600 বায়ুচাপ
অ্যামোনিয়ার শতকরা উৎপাদন :—	1·	12	56	104	26.2	42.1

সাম্যাবস্থার উপর চাপের প্রভাব শিল্প-উৎপাদন পদ্ধতিতে অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং এই বিষয়টি পরে পুনরায় বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর তাপমাত্রার প্রভাব (Effect of Temperature on Chemical Equilibrium) : সাম্য-ধ্রুবক, K, কেবল নির্দিষ্ট তাপমাত্রাতেই ধ্রুবক থাকে এবং তাপমাত্রা পরিবর্তিত করিলে K-র মানও পরিবর্তিত হয়। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, তাপমাত্রার পরিবর্তন করিলে সাম্যাবস্থার অবস্থানও পরিবর্তিত হয় ; ইহার কারণ, তাপমাত্রার পরিবর্তনের সঙ্গে k_1 ও k_2 (14·1 নং সমীকরণ) উভয়েই পরিবর্তিত হয়, কিন্তু উভয়ের পরিবর্তনের মাত্রা অসমান ; সুতরাং ($K = k_1/k_2$) পরিবর্তিত হয়। তাপমাত্রার পরিবর্তনের ফলে সাম্য-ধ্রুবকের কিরূপ পরিবর্তন ঘটে, ভ্যাণ্ট্ হফ্ বিক্রিয়া আইসোকোরের সাহায্যে তাপগতীয় ভিত্তিতে তাহার মাত্রিক পরিমাপ করা যাইতে পারে (14.20 নং সমীকরণ, ৩৪০ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

আঙ্গিক দৃষ্টিকোণ (qualitative viewpoint) হইতে বলা চলে যে : **স্থির চাপ অবস্থায়, তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে তাপ-শোষক বিক্রিয়া অপেক্ষাকৃত অধিক মাত্রায় নিষ্পন্ন হয়, এবং তাপমাত্রা হ্রাস করিলে তাপ-উদ্গারী বিক্রিয়া অধিক কার্যকরী হইয়া থাকে।**

যেহেতু অধিকাংশ বিয়োজন ক্রিয়াতেই তাপ শোষিত হইয়া থাকে, অতএব তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে বিয়োজন-মাত্রা সাধারণতঃ বৃদ্ধি পায় ; ইহা বাস্তব

পরীক্ষালব্ধ ফলের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ। তাপমাত্রার প্রভাব সম্পর্কিত উল্লিখিত সূত্রটি কেবলমাত্র প্রকৃত সাম্যাবস্থাস্থিত সিস্টেমের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য; কোন উচ্চতর তাপমাত্রা, (ধরা যাক, 300°C) অপেক্ষা সাধারণ তাপমাত্রায় ওজোন গ্যাসের (তাপ-শোষক পদার্থ) স্থায়িত্ব অধিক,—এই তথ্যের সহিত উল্লিখিত সূত্রের কোনরূপ অসামঞ্জস্য নাই, কারণ সাধারণ তাপমাত্রায় ওজোন গ্যাস প্রকৃত সাম্যাবস্থায় থাকে না।

অনেক ক্ষেত্রে তাপমাত্রার পরিবর্তনের ফলে সাম্য-ধ্রুবকের মান এত অধিক মাত্রায় পরিবর্তিত হয় যে, সাধারণ বিচারে অস্থায়ী কোন কোন ধরণের অণু উচ্চতর কোন তাপমাত্রায় (যথা, চুল্লীতে, অথবা সূর্য ও কোন কোন তারকামণ্ডলীতে) অধিক স্থায়ী হইয়া থাকে। উদাহরণস্বরূপ, উল্লেখ করা যায়, 1000°K হইতে 3000°K তাপমাত্রা পর্যায়ের ক্ষেত্রে CO, CO_2 অপেক্ষা, AlCl, $AlCl_3$ অপেক্ষা, Al_2O, Al_2O_3 অপেক্ষা, এবং SO, SO_2 অপেক্ষা অধিকতর স্থায়ী হইয়া থাকে। আরও অধিক তাপমাত্রায় অণুসমূহ পরমাণুতে বিয়োজিত হয় এবং তদপেক্ষাও অধিক তাপমাত্রায় পরমাণু হইতে ইলেকট্রন বিচ্যুত হইয়া ধনাত্মক আয়ন সৃষ্ট হয় যাহাদের সম্মিলিত অবস্থাকে **প্লাজমা অবস্থা** (plasma state) বলে।

তাপমাত্রা ও চাপের প্রভাবের পারস্পরিক তুলনা (Comparison of the Effect of Temperature and Pressure): তাপমাত্রা বা চাপ পরিবর্তন করিলে সাম্যাবস্থার অবস্থান পরিবর্তিত হয়, কিন্তু উভয় ক্ষেত্রে এইরূপ পরিবর্তনের মূল কারণ বিভিন্ন। তাপমাত্রার ক্ষেত্রে সাম্য-ধ্রুবকের মান পরিবর্তনের জন্যই এইরূপ ঘটে, কিন্তু দ্বিতীয় ক্ষেত্রে সাম্য-ধ্রুবকের কোনরূপ পরিবর্তন হয় না; এই ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে আয়তন বা চাপ-ঘটিত পদের অস্তিত্বের ফলেই সাম্যাবস্থার অবস্থানের পরিবর্তন ঘটিয়া থাকে।

বিক্রিয়ালব্ধ কোন পদার্থ যুক্ত করিবার প্রভাব (Effect of Adding One of the Products of Reaction): $A+B \rightleftharpoons C+D$ সমীকরণটির বিষয়ে আলোচনা করা যাক। এই বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে $K = \frac{[C]\times[D]}{[A]\times[B]}$। ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণটির আকার হইতে স্পষ্ট বুঝা যায় যে, সিস্টেমের কোন একটি উপাদান, ধরা যাক, C, যুক্ত করিলে লব অংশটির মান বৃদ্ধি পাইবে, এবং K-র মান স্থির অপরিবর্তিত রাখিতে হইলে হর অংশটির মানও তদনুসারে বৃদ্ধি পাইতে হইবে, অর্থাৎ সাম্যাবস্থার অবস্থান বাম পার্শ্বে বিচ্যুত হইবে। ইহা হইতে আমরা নিম্নলিখিত সিদ্ধান্তে উপনীত হই: **সাম্যাবস্থাস্থিত কোন সিস্টেমে ঐ সিস্টেমের কোন একটি উপাদান যুক্ত করিলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হইবে যাহাতে ঐ উপাদানটি ব্যয়িত হইবার সম্ভাবনা থাকে,** অর্থাৎ

সমীকরণের বাম পার্শ্বের কোন উপাদান যুক্ত করিলে সম্মুখ বিক্রিয়াটি বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় এবং সমীকরণের দক্ষিণ পার্শ্বের কোন উপাদান সংযোগের ফলে বিপরীত বিক্রিয়াটির মাত্রা বৃদ্ধি পায়।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সিস্টেমের আয়তন অপরিবর্তিত রাখিলে তবেই উল্লিখিত সূত্রটি প্রযোজ্য হইয়া থাকে। আয়তন পরিবর্তনের সুযোগ থাকিলে (যথা, স্থির চাপ অবস্থায় কোন কোন গ্যাসীয় সিস্টেমের ক্ষেত্রে) কোন একটি উপাদান বাহির হইতে সিস্টেমে প্রবেশ করানোর ফলে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন উল্লিখিত সূত্রের সম্পূর্ণ বিপরীত দিকে ঘটাও সম্ভব।

নিষ্ক্রিয় গ্যাস যুক্ত করিবার প্রভাব (Effect of Adding an Inert Gas) : বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী নহে, এমন কোন গ্যাস স্থির আয়তনবিশিষ্ট সিস্টেমে প্রবেশ করাইলে (ইহার ফলে চাপ অবশ্যই পরিবর্তিত হইবে) সাম্য-ধ্রুবক ও সাম্যাবস্থার অবস্থান অবশ্যই অপরিবর্তিত থাকে ; কারণ, বিকারক ও বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থসমূহের আংশিক চাপের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না। কিন্তু, নিষ্ক্রিয় গ্যাসটিকে যদি স্থির চাপ অবস্থায় সিস্টেমে প্রবেশ করানো হয় (ইহার ফলে সিস্টেমের মোট আয়তন অবশ্যই বৃদ্ধি পাইবে ও আংশিক চাপ হ্রাস পাইবে), তাহা হইলে যে সকল ক্ষেত্রে K_p চাপের উপর নির্ভরশীল সেইসকল ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান অবশ্যই পরিবর্তিত হইবে, যদিও K_p-র মানের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিবে না ; কারণ, K_p চাপ-পরিবর্তন নিরপেক্ষ। এই বিষয়টি অনুধাবন করা কিছুটা কঠিন মনে হইতে পারে ; কয়েকটি সহজ গণনাপদ্ধতি আলোচনা করিলে বিষয়টি অধিকতর স্পষ্টভাবে বুঝা যাইবে।

ল্য শাতেলিয়ে'র উপপাদ্য (Le Chatelier's Theorem) : চাপ অথবা তাপমাত্রার পরিবর্তন, অথবা কোন একটি পদার্থ যুক্ত করিবার প্রভাব সম্পর্কে উপরে যে আলোচনা করা হইয়াছে তাহা বিজ্ঞানী ল্য শাতেলিয়ে কর্তৃক উদ্ভাবিত একটি সাধারণ সূত্র হইতেও পাওয়া যাইতে পারে ; সূত্রটিকে নিয়লিখিত রূপে প্রকাশ করা যায় : **সাম্যাবস্থাস্থিত কোন সিস্টেমের উপর কোনরূপ বাহ্যিক পীড়ন সৃষ্টি করা হইলে (যেমন—চাপ, তাপমাত্রা বা গাঢ়ত্বের পরিবর্তন) সিস্টেমের সাম্যাবস্থা এমন দিকে পরিবর্তিত হইতে সচেষ্ট হইবে যাহাতে সিস্টেমটি প্রযুক্ত পীড়ন হইতে অন্ততঃ আংশিক অব্যাহতি পায়।**

(i) **তাপমাত্রার প্রভাব :** বাহ্যিক তাপ সরবরাহ করিয়া কোন সিস্টেমের তাপমাত্রা বৃদ্ধি করা হইলে সিস্টেমটির সাম্যাবস্থা এমন দিকে পরিবর্তিত হইবে

যেদিকে বিচ্যুত হইলে সরবরাহকৃত অতিরিক্ত তাপের প্রভাব হইতে সিস্টেমটি অন্ততঃ আংশিকভাবে অব্যাহতি লাভ করিবে ; স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, ইহার জন্য সিস্টেমে এমন কিছু পরিবর্তন ঘটা প্রয়োজন যাহাতে তাপ শোষিত হইয়া থাকে। সুতরাং, **যে বিক্রিয়াকালে তাপ শোষিত হয়, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে সেই বিক্রিয়াটি অধিক মাত্রায় নিষ্পন্ন হইবে।** রাসায়নিক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে এইরূপ ফলাফলের সত্যতা আমরা পূর্বেই প্রতিপন্ন করিয়াছি (৩১৪ পৃষ্ঠা)।

(ii) **চাপের প্রভাবঃ** কোন সিস্টেমের উপর চাপ প্রয়োগ করিলে, সিস্টেমটি এমন দিকে পরিবর্তিত হইতে চেষ্টা করিবে, যে দিকে অগ্রসর হইলে উহা অতিরিক্ত চাপের প্রভাব হইতে অন্ততঃ আংশিকভাবে মুক্ত হইতে পারে ; সুতরাং যেদিকের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মোল-সংখ্যা হ্রাস পায়, অর্থাৎ আয়তনের সংকোচন ঘটে, বিক্রিয়াটি সেই দিকে অধিক মাত্রায় নিষ্পন্ন হইবে। রাসায়নিক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে এইরূপ ফলাফল পূর্বেই প্রতিপন্ন করা হইয়াছে (৩১৩ পৃষ্ঠা)।

(iii) **কোন একটি উপাদান সংযোগের প্রভাবঃ** স্থির আয়তন অবস্থায় বাহির হইতে কোন একটি উপাদান সিস্টেমে প্রবেশ করাইলে এই উপাদানটির গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায় ; সুতরাং, স্বভাবতঃই সিস্টেমটির এমন দিকে পরিবর্তিত হইবার প্রবণতা দেখা দিবে যেদিকে অগ্রসর হইলে সংযুক্ত উপাদানটির গাঢ়ত্ব হ্রাস পাইবার সম্ভাবনা আছে, অর্থাৎ যে বিক্রিয়ার ফলে ঐ নির্দিষ্ট উপাদানটি ব্যয়িত হয় সেই বিক্রিয়াটি অধিক মাত্রায় নিষ্পন্ন হইবে (৩১৫ পৃষ্ঠা)। সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, ল্য শাতেলিয়ে-র উপপাদ্যটি পূর্ব-প্রতিপন্ন বিভিন্ন তথ্য ও ফলাফলের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ।

(iv) **অন্যান্য প্রয়োগ:** ল্য শাতেলিয়ে-র উপপাদ্যটি বিভিন্ন ধরনের ভৌত ও ভৌত-রাসায়নিক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে সাধারণভাবে প্রয়োগ করা যাইতে পারে। কঠিন পদার্থ ও উহার সম্পৃক্ত দ্রবণের সাম্যাবস্থা, অর্থাৎ দ্রাব্যতার ক্ষেত্রে এই উপপাদ্যের প্রয়োগ পূর্বেই আলোচনা করা হইয়াছে (১৬৭ পৃষ্ঠা)। বিশুদ্ধ ভৌত সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে ল্য শাতেলিয়ের উপপাদ্য প্রয়োগের উদাহরণ হিসাবে রবারের স্থিতিস্থাপকতা সম্পর্কে নিম্নে আলোচনা করা হইল। অধিকাংশ কঠিন পদার্থকে বল প্রয়োগে প্রসারিত করিলে উহারা হয় শীতল হইয়া পড়ে, নতুবা আদৌ কোনরূপ তাপীয় পরিবর্তন ঘটে না। কিন্তু রবারকে বল প্রয়োগে প্রসারিত করিলে উহা উত্তপ্ত হয় ; একটি রবারের টুকরাকে প্রসারিত করিয়া সঙ্গে সঙ্গে আঙুল বা জিহ্বা দ্বারা স্পর্শ করিলেই ইহা বুঝা যাইতে পারে। ল্য শাতেলিয়ে-র নীতির ভিত্তিতে উল্লিখিত তথ্যটির ব্যাখ্যা অতি সহজ। রবারের স্থিতিস্থাপক বল তাপমাত্রার সহিত বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। সুতরাং যে বলের প্রভাবে রবার খণ্ডটির প্রসারণ ঘটিয়েছে, রবার খণ্ডটি উত্তপ্ত হইয়া সেই বলকে প্রতিরোধ করিতে চেষ্টা করে।

প্রকৃতি সংরক্ষণশীল এবং যে-কোন প্রকার পরিবর্তনের বিরোধী ; ল্য শাতেলিয়ে-র উপপাদ্য এই প্রাকৃতিক সংরক্ষণশীলতা ধর্মের প্রকাশভঙ্গী মাত্র। যে-কোন সিস্টেমের উপর বাহির হইতে কোনরূপ

পরিবর্তন আরোপ করিলে প্রাকৃতিক বিধানে সিস্টেমটি আপনা হইতেই এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাহাতে উহা আরোপিত পরিবর্তনের প্রভাব হইতে মুক্ত হইতে পারে। ব্যাপক দৃষ্টিভঙ্গী হইতে বলা যায় সাধারণ ধরণের মাছি হইতে D.D.T.—প্রতিরোধকারী মাছির উৎপত্তি, অথবা গ্রীষ্ম-প্রধান অঞ্চলের অধিবাসীদের গাত্রচর্মের অধিক তাপ-সহনশীলতা, অথবা জৈব-রাসায়নিক ক্রমবিকাশ প্রভৃতি নিজেই ল্য শাতেলিয়ে'র উপপাদ্যের বাস্তব উদাহরণ। অবশ্য এই তত্ত্বের সাহায্যে মাত্রিক বিচার-বিশ্লেষণ সম্ভব নহে বলিয়া ভৌত রসায়নে এই উদ্দেশ্যে তাপগতি বিজ্ঞানের সহায়তা লওয়া হয়।

শিল্প-ভিত্তিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ভৌত-রাসায়নিক নীতির প্রয়োগ

(Application of Physico-chemical Principles to Technical Reactions) :

গতি ও সাম্যাবস্থার উপর বাহ্যিক অবস্থার প্রভাব (সংক্ষিপ্ত সার)

	বিক্রিয়ার গতি	সাম্যাবস্থার অবস্থান
অনুঘটকের উপস্থিতি	গতি বৃদ্ধি পায়	অপরিবর্তিত থাকে
চাপ বৃদ্ধি করিলে	গতি বৃদ্ধি পায় (গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে)	(*i*) আয়তন-বৃদ্ধিযুক্ত বিক্রিয়া [$\Delta n = (+)$] : ডানদিকে অর্থাৎ উৎপন্নকের দিকে যাইবে, (*ii*) আয়তন-হ্রাসযুক্ত বিক্রিয়া [$\Delta n = (-)$] : বামদিকে অর্থাৎ বিকারকের দিকে যাইবে
চাপ হ্রাস করিলে	উপরের বিপরীত ঘটিবে	উপরের বিপরীত ঘটিবে। যেহেতু $K = Q\left(\frac{P}{\Sigma n}\right)^{\Delta n}$ Eqn 14.15 যেখানে $Q = \frac{[n_C]^c \times [n_D]^d}{[n_A]^a \times [n_B]^b}$
তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে	বৃদ্ধি পায়	তাপশোষক বিক্রিয়া [$\Delta H = (+)$] : ডানদিকে যাইবে; তাপ-উদ্গারী বিক্রিয়া [$\Delta H = (-)$] : বামদিকে যাইবে
তাপমাত্রা হ্রাস করিলে	হ্রাস পায়	উপরের বিপরীত ঘটিবে; যেহেতু $\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$
বিকারক যোগ করিলে	সম্মুখ বিক্রিয়ার গতি বৃদ্ধি	ডানদিকে যাইবে
উৎপন্নক যোগ করিলে	বিপরীত বিক্রিয়ার গতি বৃদ্ধি	বামদিকে যাইবে

পূর্বে আলোচিত নীতিগুলি আমরা সহজ-স্মরণের জন্য ৩:৮ পৃষ্ঠায় তালিকাভুক্ত করিলাম এবং কয়েকটি বিশেষ ক্ষেত্রে ইহাদের প্রয়োগ পরে আলোচিত হইবে।

(ক) **অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণ:** অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণের নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটি তাপ-উদ্গারী বিক্রিয়া:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 2 \times 11,900 \text{ ক্যালরি}$$

অতএব উপরোক্ত আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, নিম্ন তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়ার উৎপাদন বৃদ্ধি পাইবে। কিন্তু শিল্পভিত্তিক প্রয়োগে উৎপাদনের মাত্রাই একমাত্র বিচার্য বিষয় নহে, ঐ উৎপাদন-মাত্রায় পৌঁছাইতে কত সময় লাগে তাহাও বিচার করা প্রয়োজন। অতি নিম্ন তাপমাত্রায় উৎপাদন-মাত্রা খুব বেশী হইলেও বিক্রিয়াটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হইতে অতি দীর্ঘ সময় প্রয়োজন হয়; ইহা শিল্পক্ষেত্রে নিতান্তই অসুবিধাজনক। সুতরাং, যে সর্বনিম্ন তাপমাত্রায় বিক্রিয়ার গতিবেগ মোটামুটি যথেষ্ট, সেই তাপমাত্রায় বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন করিতে হইবে। অতএব, যে-কোন তাপ-উদ্গারী শিল্পপদ্ধতির ক্ষেত্রে এমন একটি অপ্‌টিমাম বা **সর্বানুকূল তাপমাত্রার** (optimum temperature) অস্তিত্ব থাকে যাহা অপেক্ষা নিম্নতর তাপমাত্রায় বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন করা গতিবেগের বিচারে অলাভজনক, আবার যাহার ঊর্ধ্বে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন হেতু উৎপাদন-মাত্রা হ্রাস পাইয়া থাকে। যেহেতু অনুঘটক ব্যবহারে রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিবেগের যথেষ্ট পরিবর্তন ঘটে, অথচ সাম্যাবস্থার অবস্থানের উপর উহা সম্পূর্ণ প্রভাবহীন, অতএব কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে অনুঘটক যত অধিক বিক্রিয়া-গতিবেগ সৃষ্টি করিতে সক্ষম তাহা তত অধিক কার্যকরী। সুতরাং, সর্বানুকূল তাপমাত্রার মান কোন্ অনুঘটক ব্যবহার করা হইয়েছে তাহার উপর নির্ভরশীল; উপরোক্ত বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে অনুঘটক হিসাবে আয়রন ও মলিব্‌ডেনাম ব্যবহারে সর্বানুকূল তাপমাত্রার মান প্রায় 550°C।

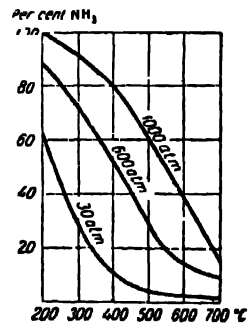



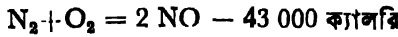
Fig. 82—অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণ চাপ ও তাপমাত্রার প্রভাব

এই বিক্রিয়াটিতে আয়তনের সংকোচন ঘটে [$\Delta n = (-)$]; সুতরাং, সিস্টেমের উপর যত অধিক চাপ প্রয়োগ করা হইবে উৎপাদন-মাত্রা তত বৃদ্ধি পাইবে। এই কারণে শিল্পভিত্তিক **হাবের পদ্ধতিতে** (Haber Process) এই বিক্রিয়াটিকে সাধারণতঃ 200 বায়ুচাপে নিষ্পন্ন করা হয়, যদিও অনেক সময় আরও বেশী চাপ, প্রায় 1000 বায়ুচাপ পর্যন্ত, ব্যবহার করা হইয়াছে। নিম্নলিখিত তালিকায় ও 79 নং চিত্রে বিভিন্ন

চাপ ও তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়ার শতকরা উৎপাদন-মাত্রা (সাম্যাবস্থায়) প্রদর্শিত হইয়াছে যাহা উপরের তত্ত্বীয় আভাসের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ।

তাপমাত্রা °C	চাপ (বায়ুচাপ একক)			
	10	30	50	100
350	শতকরা 7.73 ভাগ	শতকরা 17 8 ভাগ	শতকরা 25 1 ভাগ	—
400	,, 3 58 ,,	,, 10.09 ,,	,, 15.11 ,,	শতকরা 24.91ভাগ
450	,, 2.04 ,,	,, 5.80 ,,	,, 9 17 ,,	,, 16 35 ,,
500	,, 1.2 ,,	,, 3 48 ,,	,, 5 58 ,,	,, 10.40 ,,

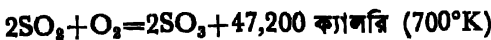
(খ) **নাইট্রিক অক্সাইড সংশ্লেষণ :** নাইট্রোজেনের জারণে প্রচুর তাপ শোষিত হয় :

$$N_2 + O_2 = 2\,NO - 43\,000 \text{ ক্যালরি}$$

অতএব, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে নাইট্রিক অক্সাইডের উৎপাদন বৃদ্ধি পায়, কিন্তু এই ক্ষেত্রে চাপ পরিবর্তনের ফলে উৎপাদন-মাত্রা কোনভাবে প্রভাবিত হয় না ($\Delta n=0$)।

কেবল উচ্চ তাপমাত্রাই যথেষ্ট নহে, বিক্রিয়ালব্ধ গ্যাস-মিশ্রণকে উপযুক্তভাবে শীতল করিয়া বিধৃত সাম্যাবস্থায় (Frozen equilibrium) আনা প্রয়োজন, কারণ, সাম্যাবস্থাস্থিত মিশ্রণকে যদি ধীরে ধীরে শীতল করা হয়, তাহা হইলে নিম্নতর তাপমাত্রায় উৎপাদন-মাত্রা অপেক্ষাকৃত কম হইবার দরুণ নাইট্রিক অক্সাইডের শতকরা পরিমাণ ক্রমশঃ হ্রাস পায়। এই কারণে অত্যুত্তপ্ত গ্যাসীয় মিশ্রণটিকে 1500°C অপেক্ষা কোন নিম্নতর তাপমাত্রায় অতি দ্রুত সহসা শীতল করা হয়। এই নিম্নতর তাপমাত্রায় নাইট্রিক অক্সাইডের বিয়োজনের হার এত স্বল্প যে মিশ্রণের উপাদানিক গঠনের বিশেষ কোন পরিবর্তন ঘটে না (কঠিনীভূত সাম্যাবস্থা, ৩০৪ পৃষ্ঠা)। নাইট্রিক অক্সাইড উৎপাদনের যে-কোন শিল্প পদ্ধতি, যথা বার্কল্যাণ্ড ও আইড পদ্ধতি (Birkland and Eyde Process) ইত্যাদি এই নীতির ভিত্তিতে পরিচালিত করা হয়। উপরের তালিকাটি হইতে তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে উৎপাদন বৃদ্ধি স্পষ্ট বুঝা যাইতে পারে।

তাপমাত্রা C°	শতকরা পরিমাণ NO-এর
1538	0.07
1604	0 42
1760	0 64
2307	2 05
2402	2 23
2907	5.0

(গ) **সালফার ডাইঅক্সাইডের জারণ :** সালফার ডাইঅক্সাইডের সালফার ট্রাইঅক্সাইডে রূপান্তর একটি অতি তীব্র তাপ-উদ্গারী বিক্রিয়া :

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 47{,}200 \text{ ক্যালরি } (700°K)$$

সুতরাং, কোন উপযুক্ত অনুঘটক ব্যবহার করিয়া বিক্রিয়াটি যত কম তাপমাত্রায় নিষ্পন্ন করা হইবে উৎপাদনের পরিমাণ ততই বৃদ্ধি পাইবে। প্লাটিনাম অথবা ভ্যানেডিয়াম পেন্ট্‌অক্সাইডের সূক্ষ্ম চূর্ণ এই বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে সর্বোৎকৃষ্ট অনুঘটক ; সর্বানুকূল তাপমাত্রা হইল 400°—450°C এবং উল্লিখিত অনুঘটকের উপস্থিতিতে এই তাপমাত্রায় SO_3-র উৎপাদন-মাত্রা শতকরা প্রায় 99 ভাগ। উল্লিখিত সমীকরণটি ($\Delta n = -1$) হইতে মনে হয় যে, অধিক চাপে উৎপাদন-মাত্রা বৃদ্ধি পাইবার সম্ভাবনা আছে, কিন্তু সর্বানুকূল তাপমাত্রায় উপযুক্ত অনুঘটক ব্যবহারে রূপান্তর-প্রক্রিয়া এমনিতেই প্রায় সম্পূর্ণ মাত্রায় নিষ্পন্ন হয় বলিয়া উৎপাদন-মাত্রা আর বৃদ্ধি করিবার বিশেষ কোন অবকাশ থাকে না এবং এই কারণে বিক্রিয়াটিকে সাধারণ চাপেই নিষ্পন্ন করা হয়। উপরন্তু ইহাতে অবক্ষয় (corrosion) সমস্যা হইতে রেহাই পাওয়া যায়।

(ঘ) **অন্যান্য শিল্পভিত্তিক গ্যাসীয় বিক্রিয়া**—যে-কোন গ্যাসীয় বিক্রিয়াকে শিল্পভিত্তিতে পরিচালনাকালে উল্লিখিত ভৌত-রাসায়নিক নীতিগুলি সম্পর্কে অবশ্যই যথোপযুক্ত বিচার-বিবেচনা করা হইয়া থাকে, যথা—ডেকন পদ্ধতি (Deacon's Process), অ্যামোনিয়ার জারণ, ইথিলীনের সহিত জল-সংযোজন, হাইড্রোজেন উৎপাদন (Bosch Process : $CO + H_2O(g) \doteq CO_2 + H_2 + 9{\cdot}76$ kcals) মিথানল উৎপাদন, বিমানের জ্বালানী তৈল (আইসো-অক্টেন) উৎপাদন, ইত্যাদি।

(ঙ) **হীরক-সংশ্লেষণ :** বিক্রিয়াটি হইল—

$$C(\text{গ্র্যাফাইট}) = C(\text{হীরক}) - 0.45 \text{ K-ক্যালরি}$$

হীরকের গাঢ়ত্ব যেহেতু গ্র্যাফাইট অপেক্ষা বেশী এবং উপরোক্ত বিক্রিয়াটি যেহেতু তাপ-শোষক প্রকৃতির, সেহেতু, এই বিক্রিয়াটি অধিকমাত্রায় নিষ্পন্ন হইবার পক্ষে অতি উচ্চ চাপ ও তাপমাত্রা আবশ্যিক হইয়া পড়ে। শিল্পক্ষেত্রে ব্যবহারের উপযোগী প্রায় এক টন পরিমাণ সিন্থেটিক হীরক কাটা, পেষণ, পালিশ করা, ইত্যাদি কার্যের জন্য 2000°C এবং 50,000 হইতে 100,000 বায়ুচাপ প্রয়োগে প্রতি বৎসর সংশ্লেষিত হইয়া থাকে।

উদাহরণ 5. 30 বায়ুচাপ ও 350°C তাপমাত্রায় 1 : 3 অনুপাতে নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের মিশ্রণে সাম্যাবস্থায় শতকরা 17.8 ভাগ আয়তন অ্যামোনিয়া উৎপন্ন হয়। মিশ্রণের সাম্য-ধ্রুবক গণনা কর।

এই বিক্রিয়ার সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যাক : $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$

যেহেতু কোন গ্যাস মিশ্রণে যে কোন উপাদানের আংশিক চাপ উহার শতকরা আয়তন-ভাগের (সমী: 11.8) সমান, অতএব অ্যামোনিয়ার আংশিক চাপ 0.178×30 বায়ুচাপ। সুতরাং, অপর গ্যাস দুইটির আংশিক চাপের যোগফল : $(1-0.178) \times 30$ বায়ুচাপ। যেহেতু নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেন 1 : 3 অনুপাতে আছে, অতএব স্পষ্টতঃই নাইট্রোজেনের আংশিক চাপ $\frac{1}{4}(1-0.178) \times 30$ বায়ুচাপ এবং হাইড্রোজেনের $\frac{3}{4}(1-0.178)$। সুতরাং সাম্য-ধ্রুবকের সমীকরণে আংশিক চাপের এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$Kp = \frac{P_{NH_3}}{(P_{N_2})^{\frac{1}{2}} \times (P_{H_2})^{\frac{3}{2}}} = \frac{0.178 \times 30}{(0.2055)^{\frac{1}{2}} \times (0.6165)^{\frac{3}{2}} \times 30^2} = 0.02697$$

উদাহরণ 6. নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের সংযোগে অ্যামোনিয়া উৎপাদনের ক্ষেত্রে মোল-সংখ্যার ভিত্তিতে বিক্রিয়াটির সাম্য-ধ্রুবকের সমীকরণ নির্ণয় কর। 100 বায়ুচাপে 3 :1 অনুপাতে H_2 ও N_2-র মিশ্রণে 0.5 মোল অ্যামোনিয়া উৎপন্ন হইলে Kp-র মান গণনা কর।

$$N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

এই সমীকরণের ভিত্তিতে সহজেই দেখানো যাইতে পারে যে (14 22 নং সমীকরণ) —

$$Kp = \frac{n^2_{NH_3}}{n_{N_2} \times n^3_{H_2}} \left(\frac{P}{\Sigma n}\right)^{\Delta n} \quad \dots \quad \dots \quad (14\ 14a)$$

উল্লিখিত সমীকরণে n হইল সাম্যাবস্থাস্থিত মিশ্রণে প্রতিটি উপাদানের মোল-সংখ্যা। বিভিন্ন উপাদানের n-এর মান, অর্থাৎ $n_{N_2}=0.75, n_{H_2}=2.25.\ nNH_3=0.50, \sum n=3.5, \Delta n=2-3-1=-2$ এবং $P=100$ বসাইলে আমরা পাই :

$$Kp = \frac{0.5^2}{0\ 75 \times 2.25^3} \left(\frac{100}{3.5}\right)^{-2} = 0.0000377 = 3\ 77 \times 10^{-5}$$

$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$ ধরণের সাধারণ সমীকরণের ক্ষেত্রে সহজেই দেখানো যাইতে পারে যে,

$$Kp = \frac{n_C{}^c \times n_D{}^d}{n_A{}^a \times n_B{}^b} \left(\frac{P}{\sum n}\right)^{\Delta n} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (14.14)$$

14 10 নং এবং 14.12 নং সমীকরণদুইটি এই সমীকরণটিরই বিশেষ রূপ মাত্র।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার তাপগতীয় আলোচনা

(Thermodynamics of Chemical Equilibria)

রাসায়নিক বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন (ΔG) : এই আলোচনার প্রারম্ভ হইল সমী: নং 10.35 যাহা সহজেই G-র সংজ্ঞা (10.18) হইতে প্রতিপাদন করা যায়।

অর্থাৎ $dG = -SdT+VdP$ ... ... (সমী: 10.35)

$\therefore\ dG = VdP$ (স্থির তাপমাত্রায়, অর্থাৎ $dT=0$) ...(সমী: 10.37)

1 মোল আদর্শ গ্যাসের ($PV=RT$) উপর উহাকে প্রয়োগ করিলে এবং P_1 ও P_2 চাপের মধ্যে সমাকলিত করিলে পাওয়া যায় —

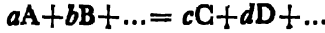
$$\int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P}\, dP\ ; \quad \therefore\ G_2-G_1 = RT\ ln\ P_2/P_1$$

গ্যাসের 1 বায়ুচাপ অবস্থাকে প্রমাণ অবস্থা ধরিলে, অর্থাৎ $P_1=1$, $G_1=G^\circ$ এবং $P_2=P$ বসাইলে, আমরা পাই —

$$G=G^\circ+RT\ ln\ P \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (14.15)$$

এই সমীকরণটিতে P চাপে ও T তাপমাত্রায় 1 মোল আদর্শ গ্যাসের মুক্ত-শক্তির মান উহার প্রামাণ্য অবস্থার আপেক্ষিকে পাওয়া যায়। এই সমীকরণটিকে আমাদের আলোচ্য প্রতিপাদনের বীজসূত্র বলিয়া মনে করা যায়।

ধরা যাক, বিক্রিয়াটি হইল,

$$aA+bB+\ldots = cC+dD+\ldots$$

এবং, আমরা a মোল A (p চাপে) ও b মোল B-কে (p_B চাপে) সম্পূর্ণরূপে c মোল C (p_C চাপে) ও d মোল D-তে (p_D চাপে) রূপান্তরিত করিতে চাই এবং এই বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন $\triangle G$ গণনা করিতে চাই। যেহেতু, G একটি অবস্থাগত অপেক্ষক, সুতরাং, $\triangle G$ অন্তিম ও প্রারম্ভিক অবস্থার G-র মানের বিয়োগফল মাত্র। অর্থাৎ,

$$\triangle G = G(\text{উৎপন্নক}) - G(\text{বিকারক})$$
$$=(cG_C + dG_D +) - (aG_A + bG_B)$$

a মোল A গ্যাসের মুক্তশক্তি $= aG_A = a(G^o{}_A + RT\, ln\, p_A)$

b মোল B ,, ,, $= bG_B = b(G^o{}_B + RT\, ln\, p_B)$

c ,, C ,, ,, $= cG_C = c(G^o{}_C + RT\, ln\, p_C)$

d ,, D ,, ,, $= dG_D = d(G^o{}_D + RT\, ln\, p_D)$

$$\therefore \quad \triangle G = (cG^o{}_C + dG^o{}_D - aG^o{}_A - bG^o{}_B) + RT\, ln\, \frac{p_C{}^c \times p_D{}^d}{p_A{}^a \times p_B{}^b}$$

$$\therefore \quad \triangle G = \triangle G^o + RT\, ln \frac{p_C{}^c \times p_D{}^d}{p_A{}^a \times P^{\ b}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14{\cdot}16)$$

এই সমীকরণটির প্রযোজ্যতা অবাধ এবং ইহা হইতে যে কোন গ্যাসীয় রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিকারকগুলিকে যে-কোন $p_{A,\ B}$ ইত্যাদি—চাপে লইয়া উৎপন্নকগুলিকে ইচ্ছামত যে কোন $p_{C,\ D}$, ইত্যাদি —চাপে উৎপন্ন করিলে স্থির তাপমাত্রায় মুক্তশক্তি পরিবর্তনের মান গণনা করা যায়।

ধরা যাক, আমরা একটি বদ্ধপাত্রের মধ্যে এই গ্যাসগুলি রাখিলাম এবং ইহারা পারস্পরিক বিক্রিয়ার দ্বারা একটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হইল ; ধরা যাক, সেই সাম্যাবস্থায় A, B, C, ও D-র আংশিক চাপের মান হইল P_A, P_B, P_C ও P_D। যদি আমরা এইসকল চাপে বিকারকগুলি লইয়া এবং এইসকল চাপে উৎপন্নকগুলি তৈয়ারী করিয়া বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন করিতাম, তাহা হইলে উপরের সমীকরণটি হইতে পাওয়া যাইত—

$$\triangle G\ (\text{সাম্যাবস্থা}) = \triangle G^o + RT\, ln \left(\frac{P_C{}^c \times P_D{}^d}{P_A{}^a \times P_B{}^b}\right) \ldots \ldots (14.17)$$

এই স্থলে P-গুলি সাম্যাবস্থার চাপের মান সূচিত করে।

(দ্রষ্টব্য : P=সাম্যাবস্থা চাপ, p = ইচ্ছামত যে-কোন চাপ)। আমরা জানি, $\triangle G$(সাম্যাবস্থা) $= 0$ (সমী, নং 10. 21) এবং আমরা আরও জানি (সমীঃ নং 14.3) যে, বন্ধনী-মধ্যস্থিত পদটি K_p-র সহিত সমান। সুতরাং আমরা পাই—

$$0 = \Delta G^o + RT\, ln\, Kp$$

অথবা $\Delta G^o = -RT\, ln\, Kp$ (Van't Hoff's Reaction Isotherm) (14.18)

সুতরাং, প্রমাণিত হইল যে, সাম্য-ধ্রুবক ও প্রমাণ অবস্থায় মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন, ইহাদের মধ্যে একটি সরল সম্পর্ক বর্তমান। ইহা লক্ষণীয় যে, ΔG^o হইল এক বায়ুচাপে বিকারকগুলিকে লইয়া এক বায়ুচাপে উৎপন্নকগুলিকে তৈরী করিবার মুক্ত-শক্তির মান। সমীঃ নং 14.16, 14.18 (সুতরাং 14.19)-কে ভৌত রসায়নে সর্বাপেক্ষা মৌলিক ও গুরুত্বপূর্ণ সমীকরণগুলির অন্যতম বলিয়া মনে করা হয় এবং ইহাদের কয়েকটি প্রয়োগ নিয়ে আলোচিত হইল।

(*i*) K_p-র তাত্ত্বিক গণনা : যেহেতু, বহু যৌগের G^o-র মান অন্যান্য উৎস, যথা—তাপীয় ও বর্ণালীগত তথ্য হইতে জানা যায় ও তালিকাগত করা হইয়াছে, সুতরাং, প্রমাণ মুক্ত-শক্তির এই তালিকা হইতে 14.18 সমীকরণের সাহায্যে ΔG^o এবং ফলতঃ Kp-র মান কোনপ্রকার সাম্যাবস্থাগত পরীক্ষা না করিয়াই জানা যায়।

(*ii*) ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রতিপাদন : লক্ষণীয় যে, 14.18 নং সমীকরণে ΔG^o একটি ধ্রুবক, কারণ ΔG^o উৎপন্নক ও বিকারকের প্রমাণ অবস্থায় মুক্ত-শক্তির অন্তরফল মাত্র ; সুতরাং আমরা পাই—

$$K_p = \frac{P_C{}^c \times P_D{}^d}{P_A{}^a \times P_B{}^b} = \text{ধ্রুবক (স্থির তাপমাত্রায়)}$$

ইহাই ভর-ক্রিয়া সূত্রের তাপগতীয় প্রতিপাদন।

(*iii*) ভ্যান্ট্ হফ্-এর সমতাপীয় বিক্রিয়া (Van't Hoff's Reaction Isotherm) : 14.18 নং সমীঃ হইতে প্রাপ্ত ΔG^o-র মানকে যদি 14.16-তে প্রতিস্থাপন করি, তাহা হইলে আমরা পাই—

$$-\Delta G = RT\, ln\, Kp - RT\, ln \frac{p_C{}^c \times p_D{}^d}{p_A{}^a \times p_B{}^b} \quad \ldots \quad \ldots \quad (14.19)$$

যে-কোন বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তির মানের গণনা এই সমীকরণ দ্বারা করা যাইতে পারে। 14.18 ও 14.19-কে ভ্যান্ট্ হফ্-এর বিক্রিয়া-সমতাপীয় (reaction isotherm) বলা হয় এবং $-\Delta G$-কে বিক্রিয়ার সংযোগ-প্রবণতা (Affinity) বলা হয়।

উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, '$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$' বিক্রিয়াটির $\Delta G^o = -54.65$ Kcal (25°C) ; ইহার অর্থ হইল, 25°C তাপমাত্রায় এক মোল হাইড্রোজেন ও অর্ধমোল অক্সিজেনকে (উভয়েরই চাপ একক) একক চাপ অবস্থায় জলীয় বাষ্পে

রূপান্তরিত করিলে মুক্ত-শক্তি 54.65 কিলোক্যালরি পরিমাণ হ্রাস পায়, অর্থাৎ এই পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর তাপমাত্রার প্রভাব (Effect of Temperature on Chemical Equilibria): 14.18 নং সমীকরণটিকে স্থির চাপে T-এর আপেক্ষিকে অন্তরকলিত করিয়া অতঃপর T দ্বারা গুণ করিলে আমরা পাই :

$$-T.\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = RT\,ln K_p + RT^2\left(\frac{\partial\, ln K_p}{\partial T}\right)_P - RT\,ln\,\frac{p_C{}^c p_D{}^d}{p_A{}^a p_B{}^b}$$

$$= -\Delta G + RT^2\left(\frac{\partial\, ln K_p}{\partial T}\right)_P \text{ (14.18 নং সমীকরণের সাহায্যে)}$$

উপরোক্ত সমীকরণটিকে গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোলৎজ সমীকরণ (10.30 নং সমীকরণ),

$$-\Delta G + \Delta H = -T.\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$ -এর সহিত তুলনা করিলে আমরা পাই :

$$\boxed{\frac{d\,ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}} \qquad \dots \qquad \dots \qquad (14.20)$$

এই সমীকরণে K_p হইল সাম্যধ্রুবক ও ΔH হইল শোষিত তাপ, অর্থাৎ স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপের ঋণাত্মক মান।

এই সমীকরণ, অথবা ইহার বিভিন্ন রূপকে **ভ্যাণ্ট্ হফ্ বিক্রিয়া আইসোকোর** (Van't Hoff's Reaction Isochore) বলা হয়, ইহা সাম্য-ধ্রুবকের তাপ-গুণাংকের সহিত বিক্রিয়া-তাপের সম্পর্ক প্রকাশ করে। ΔH-কে তাপমাত্রা-নিরপেক্ষ হিসাবে অনুমানের ভিত্তিতে উপরোক্ত সমীকরণটিকে সমাকলিত (integrated) করিলে আমরা পাই :

$$log\,\frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{-\Delta H}{2.303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \dots \qquad \dots \qquad (14.21)$$

সুতরাং, দুইটি বিভিন্ন তাপমাত্রায় সাম্যধ্রুবকের মান জানা থাকিলে উপরোক্ত সমীকরণটি হইতে স্থির চাপ অবস্থায় বিক্রিয়া-তাপ ($-\Delta H$) গণনা করা যাইতে পারে। বিপরীতভাবে, বিক্রিয়া-তাপ এবং কোন একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সাম্যধ্রুবকের মান জানা থাকিলে অপর যে-কোন তাপমাত্রায় সাম্যধ্রুবকের মান গণনা করা সম্ভব।

প্রশ্নমালা

1. পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য বিক্রিয়া কাহাকে বলে ? নিম্নোক্ত উক্তির সত্যতা যাচাই কর : "প্রকৃত বিচারে সকল বিক্রিয়াই পরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট"।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার গতীয়-প্রকৃতির সপক্ষে কোন একটি পরীক্ষামূলক প্রমাণ আলোচনা কর। কোন সিস্টেম প্রকৃত সাম্যাবস্থায় আছে কিনা তাহা কিরূপে নির্ধারণ করিবে? এক পাত্র-ভর্তি অ্যামোনিয়া গ্যাসকে "তাপীয় সাম্যাবস্থায় আছে" এইরূপ বলা চলে কি?

2. ভর-ক্রিয়া সূত্রটি লিখ এবং নিম্নলিখিত গ্যাসীয় বিক্রিয়াসমূহের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করিলে ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণটি কি আকার প্রাপ্ত হয় তাহা নির্ধারণ কর :

(i) $N_2+O_2 \rightleftharpoons 2NO$ (v) $Br_2 \rightleftharpoons 2Br$; $CO_2 \rightleftharpoons CO+\frac{1}{2}O_2$

(ii) $\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$ (vi) $H_2O+D_2 \rightleftharpoons D_2O+H_2$

(iii) $2NOBr \rightleftharpoons 2NO+Br_2$ (vii) $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO+O_2$

(iv) $CH_4+2H_2S \rightleftharpoons CS_2+4H_2$ (viii) $CO_2+H_2 \rightleftharpoons CO+H_2O$

উপরোক্ত বিক্রিয়াসমূহের ক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধির ফলে সাম্যাবস্থার অবস্থানের কিরূপ পরিবর্তন ঘটিবে তাহা আলোচনা কর। (i) স্থির আয়তনে ও (ii) স্থির চাপে কোন নিষ্ক্রিয় গ্যাস যুক্ত করিলে উৎপাদনের কিরূপ পরিবর্তন ঘটিবে তাহাও আলোচনা কর।

3. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(ক) গতীয় সাম্যাবস্থা, (খ) ল্য শ্যাতেলিয়ে-র নীতি, (গ) বিক্রিয়া আইসোকোর, (ঘ) K_p ও K_c-র পারস্পরিক সম্পর্ক।

4. $H_2+I_2 \rightleftharpoons 2HI$ ধরণের কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে তাপমাত্রার কোন নির্দিষ্ট পরিবর্তনের ফলে সাম্যধ্রুবকের মান যদি 10 গুণ পরিবর্তিত হয়, তাহা হইলে প্রতিপন্ন কর যে, যথেষ্ট স্বল্পমাত্রার পরিবর্তনের ক্ষেত্রে উৎপাদন-মাত্রা $\sqrt{10}$ গুণ পরিবর্তিত হইবে (অন্যান্য পারিপার্শ্বিক অবস্থা পূর্বাপেক্ষা অভিন্ন)।

5. এক মোল অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও এক মোল ইথাইল অ্যালকোহল পরস্পর মিশ্রিত করিলে উহাদের মাত্র 2/3 ভাগ পরিমাণ '$CH_3COOH+C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5+H_2O$' সমীকরণ অনুসারে এস্টারে পরিণত হয়। যদি প্রাথমিক অবস্থায় (i) 1 মোল অ্যালকোহল ও 2 মোল অ্যাসিড, (ii) 1 মোল অ্যাসিড ও 2 মোল অ্যালকোহল, (iii) 1 মোল অ্যাসিড, 1 মোল অ্যালকোহল ও 1 মোল জল লইয়া বিক্রিয়া আরম্ভ করা হয়, তাহা হইলে সাম্যাবস্থায় প্রতিটি ক্ষেত্রে কত পরিমাণ এস্টার উৎপন্ন হইবে তাহা গণনা কর।

[(i) ও (ii) 0.846 ; (iii) 0.5421]

6. (i) 10 গ্রাম অ্যাসেটিক অ্যাসিড, অথবা (ii) 10 গ্রাম ইথাইল অ্যালকোহল যুক্ত করিলে উপরোক্ত সাম্যাবস্থায় কিরূপ পরিবর্তন ঘটিবে ?

[(i) 0.716 ; (ii) 0.729]

7. '$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$' বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রমাণ কর যে,

$$Kp=\frac{{n_C}^c \times {n_D}^d}{{n_A}^a \times {n_B}^b}\left(\frac{P}{\Sigma n}\right)^{\Delta n} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (14.22)$$

এই সমীকরণে, n হইল সাম্যাবস্থায় মোল-সংখ্যা, P=চাপ, Σn=সাম্যাবস্থায় সিস্টেমের মোট মোলসংখ্যা, এবং $\Delta n=c+d-a-b$। মোট চাপ P জানা

থাকিলে Kp র মান গণনা করিতে এই সমীকরণটির প্রয়োগ সর্বাধিক কার্যকরী (৩২২ পৃষ্ঠার 6 নং উদাহরণ দ্রষ্টব্য)।

8. আয়োডিনকে উত্তপ্ত করিলে উহা আংশিকভাবে পরমাণুতে বিয়োজিত হয়। ধরা যাক, আয়োডিন পরমাণু (I) ও আয়োডিন অণু(I_2)-বিশিষ্ট একটি সিস্টেমের উপর এমন বাহ্যিক চাপ প্রযুক্ত করা হইল যাহাতে আয়োডিন অণুর আংশিক চাপের নূতন মান প্রাথমিক মানের দ্বিগুণ হয়। বিয়োজন-মাত্রা ও আয়োডিন পরমাণুর (I) গাঢ়ত্ব কি অনুপাতে পরিবর্তিত হইবে?

[$a_1 : a_2 = \sqrt{2} - 041 a_1$; $P_2 : P_1$(I-এর ক্ষেত্রে) $= \sqrt{2}$]

9. স্থির তাপমাত্রায় চাপ প্রয়োগে সঙ্কুচিত করা হইলে নাইট্রোজেন ডাই-অক্সাইডের বিয়োজন-মাত্রা কেন হ্রাস পায়, তাহা ল্য শ্যাতেলিয়ে-র উপপাদ্যের ভিত্তিতে ব্যাখ্যা কর।

10. একটি লবণকে উহার প্রায় সম্পৃক্ত দ্রবণে দ্রবীভূত করার সময় মোট আয়তন বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। সম্পৃক্ত দ্রবণটির উপর চাপ প্রয়োগ করিলে লবণটির দ্রাব্যতার কিরূপ পরিবর্তন হইবে?

11. সাধারণ লবণের দ্রাব্যতা তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে অতি স্বল্প মাত্রায় বৃদ্ধি পায়। ইহা হইতে লবণটির দ্রবণ-তাপ সম্পর্কে কি বুঝা যায়?

12. 497°C তাপমাত্রায় ও 261.4 মি. মি. পারদ চাপে N_2O_4 শতকরা 63 ভাগ মাত্রায় NO_2-তে বিয়োজিত হয়। ঐ একই তাপমাত্রায় 93.8 মি. মি. চাপে বিয়োজন-মাত্রা কত হইবে? [80.4%]

13. 250°C তাপমাত্রায় ও স্বাভাবিক বায়ুচাপে ফসফরাস পেণ্টাক্লোরাইড শতকরা 80 ভাগ মাত্রায় বিয়োজিত হয়। উহার বিয়োজন ধ্রুবক গণনা কর।

[1.78]

14. 182°C তাপমাত্রায় ও স্বাভাবিক বায়ুচাপে 1 গ্রাম PCl_5 কেলাস বাষ্পীভূত করিলে সাম্যাবস্থায় বায়ুর আপেক্ষিকে ঐ বাষ্পের ঘনত্ব হইল 5.08। K_p ও K_c-র মান গণনা কর (বায়ু H_2 অপেক্ষা 14.4 গুণ বেশী ভারী)।

[$a = 42.3\%$; $K_c = 0.0058$; $K_p = 0.218$]

[আভাস : $a = (D_0 - D)/D$ সমীকরণ হইতে a গণনা কর ; অতঃপর $K_p = a^2P/(1-a^2)$ সমীকরণের সাহায্যে Kp গণনা কর এবং $Kp = K_c RT$ সমীকরণ হইতে K_c-র মান নির্ণয় কর]

15. স্বাভাবিক বায়ুচাপে 2 : 1 মোল অনুপাতে SO_2 ও O_2-এর মিশ্রণকে কোন অনুঘটকের উপর দিয়া এমন হারে প্রবাহিত করা হইল যাহা সাম্যাবস্থা সৃষ্টির পক্ষে যথেষ্ট। নির্গত গ্যাসকে সহসা শীতল করিয়া রাসায়নিক বিশ্লেষণের পর দেখা গেল যে, উহাতে শতকরা 87 আয়তন-ভাগ SO_3 আছে। $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows SO_3$ বিক্রিয়াটির Kp ও K_c গণনা কর। [$Kp = 48.2$; $K_c = 524.7$]

16. 225 সি. সি. আয়তনবিশিষ্ট একটি কোয়ার্টজ পাত্রে 0.127 গ্রাম

আয়োডিনকে 1000°C তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করিলে সিস্টেমের মোট চাপ হয় 200 মি. মি.। I_2 অণুর বিয়োজন-ধ্রুবক ও আংশিক চাপ গণনা কর।

[(ক) 0 01901 ; (খ) 0.201 বায়ুচাপ]

17. আয়োডিন পরমাণুর আংশিক চাপ 0.01 বায়ুচাপ হইলে Kp-র উপরোক্ত মানের ভিত্তিতে সিস্টেমের মোট চাপ গণনা কর। [0.015 বায়ুচাপ]

18. 700°C তাপমাত্রায় 0.0755 গ্রাম সেলেনিয়াম (Se=79.23) বাষ্পের 114.2 সি. সি. আয়তনের চাপ হইল 185 মি. মি.। সাম্যাবস্থায় সেলেনিয়াম $Se_6 \rightleftharpoons 3Se_2$ বিক্রিয়া অনুযায়ী বিয়োজিত অবস্থায় আছে। a, K_p ও K_c গণনা কর। [$a=0.597$; $K_p=0.1745$; $K_c=0.2735\times10^{-5}$]

[আভাস : D=PM/RT (2.4 নং সমীকরণ) হইতে আপাত ঘনত্ব (D) গণনা কর এবং অতঃপর $a(n-1)=(D_o-D)/D$ সমীকরণে $n=3$ বসাইয়া a-এর মান নির্ণয় কর]

19. P চাপে অ্যামোনিয়ার বিয়োজন-মাত্রা a হইলে প্রমাণ কর যে, $a^2=1/(1+1.30P/Kp)$।

[আভাস : 14.22 নং সমীকরণটি (পৃঃ ৩২৬) প্রয়োগ কর।]

20. 25°C তাপমাত্রায় কোন তাপ-শোষক বিক্রিয়ার স্থির আয়তনে বিক্রিয়া-তাপ অপেক্ষা স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপ 1190 ক্যালরি বেশী। এই বিক্রিয়ার K_p/K_c অনুপাতের মান গণনা কর।

[$(RT)^2=(0.082\times298)^2$ লিটার-বায়ুচাপ একক]

21. 1065°C তাপমাত্রায় '$2H_2S=2H_2+S_2$' বিক্রিয়ার $Kp=0.0118$ এবং বিয়োজন-তাপ $=-42,400$ ক্যালরি। 1132°C তাপমাত্রায় সাম্যধ্রুবকের মান গণনা কর। [0.0251]

22. 350°C ও 400°C তাপমাত্রায় '$\frac{3}{2}H_2+\frac{1}{2}N_2=NH_3$' বিক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবকের (K_p) মান যথাক্রমে 0.0266 ও 0.0129। গ্যাসীয় অ্যামোনিয়ার গঠন-তাপ গণনা কর। [12,140 ক্যালরি]

23. 1 লিটার আয়তনের একটি পাত্রে 20 গ্রাম হাইড্রোআয়োডিক অ্যাসিডকে 327°C তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হইল। 327°C তাপমাত্রায় গাঢ়ত্বকে মোল/লিটার এককে প্রকাশ করিলে $2HI=H_2+I_2$ বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের মান পাওয়া যায় 0.0559। সাম্যাবস্থাস্থিত মিশ্রণে H_2, I_2 ও HI-এর শতকরা আয়তন-ভাগ গণনা কর। [HI=67.9% ; $H_2=I_2=16.05\%$]

[আভাস : 14.9 ও 11.11 নং সমীকরণদ্বয় ব্যবহার কর]

24. প্রমাণ কর যে, গাঢ়ত্বের একক মানকে আদর্শ অবস্থা হিসাবে ধরিলে 14.18 নং সমীকরণটি নিম্নলিখিত রূপ প্রাপ্ত হয় : $(\Delta G^o)_c=RT\ ln\ K_c$। এই ক্ষেত্রে 14.20 নং সমীকরণটির আকার কি হইবে ?

25. প্রমাণ কর (*i*) $K_p=K_c(RT)^{\Delta n}$; (*ii*) $K_p=K_X P^{\Delta n}$ ($X=$ মোল-ভগ্নাংশ)।

পঞ্চদশ অধ্যায়

অ-সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা
(Heterogeneous Equilibrium)

সাধারণ আলোচনা (General) : ভৌত জগতের যে-কোন অংশকে কোন প্রকৃত বা কাল্পনিক সীমারেখা দ্বারা গণ্ডীবদ্ধ করিলে উহাকে সিস্টেম (system) বলা হয়। এইরূপ যে-কোন সিস্টেমের কোন নিদিষ্ট অংশ—যাহা স্বয়ং সমসত্ত্ব ও যাহার উপাদানগত গঠন সর্বত্র সমান—যদি অন্যান্য অংশ হইতে ভৌত বিচারে স্পষ্টতঃ পৃথক হয় ও যান্ত্রিক পদ্ধতিতে যদি উহাকে পৃথক করা সম্ভব হয়, তাহা হইলে উহাকে বলা হয় দশা (phase)। যে সিস্টেমে একাধিক দশা থাকে তাহাকে অ-সমসত্ত্ব সিস্টেম বলা হয় ; যথা, কোন পাত্রে কিছু পরিমাণ জল ও জলীয় বাষ্প লওয়া হইলে এই সিস্টেমটিকে অ-সমসত্ত্ব বলা যাইতে পারে, কারণ ইহাতে দুইটি দশা আছে—একটি তরল দশা (জল) ও একটি গ্যাসীয় দশা (জলীয় বাষ্প)। ক্যালসিয়াম কার্বনেটকে উত্তপ্ত করিলে যে সিস্টেম পাওয়া যায় তাহাও অ-সমসত্ত্ব, এবং ইহাতে তিনটি দশা আছে—দুইটি কঠিন দশা ($CaCO_3$ ও CaO) ও একটি গ্যাসীয় দশা (CO_2)।

ভর-ক্রিয়া সূত্র ও অ-সমসত্ত্ব সিস্টেম (Law of Mass Action and Heterogeneous System) : অ-সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা, বিশেষতঃ যে-সকল সিস্টেমে এক বা একাধিক দশা থাকে, তাহার ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগে প্রথমেই যে অসুবিধার সম্মুখীন হইতে হয় তাহা হইল কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে সক্রিয় ভরের অর্থ কি, তাহা স্থির করা। এই অসুবিধা সহজেই দূর করা যাইতে পারে, যদি ধরিয়া লওয়া হয় যে, নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে কোন কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভর সর্বদা ধ্রুবক থাকে এবং উহা কঠিন পদার্থটির পরিমাণের উপর নির্ভর করে না। যে-কোন কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভরের মান একক ধরিয়া লওয়াই প্রচলিত রীতি, অর্থাৎ

$$[\text{কঠিন}] = P_{\text{কঠিন}} = 1 \quad (\text{সকল তাপমাত্রায়}) \quad \ldots \quad \ldots \quad (15.1)$$

এই নীতিটি অসমসত্ত্ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগ-পদ্ধতির মূল ভিত্তি। এই নীতির তত্ত্বীয় ভিত্তি হইল এই যে, তরলের ন্যায় কঠিনেরও বাষ্পচাপ আছে এবং এই বাষ্পচাপ যে কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় স্থির থাকে, বস্তুর পরিমাণের উপর নির্ভর করে না।

ক্যালসিয়াম কার্বনেট-এর বিয়োজন (Dissociation of Calcium carbonate) : ক্যালসিয়াম কার্বনেট্‌কে কোন আবদ্ধ পাত্রে উত্তপ্ত করিলে উহা

ক্যালসিয়াম অক্সাইড (কঠিন) ও কার্বন ডাইঅক্সাইডে (গ্যাস) আংশিকভাবে বিয়োজিত হয় এবং সিস্টেমটি অবশেষে সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় :

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

এই সিস্টেমটিতে তিনটি দশা আছে, দুইটি কঠিন ও একটি গ্যাসীয়, এবং প্রথা অনুসারে মনে করা যাইতে পারে যে, কঠিন দশাগুলির সক্রিয় ভর বা আংশিক চাপ ধ্রুবক এবং উহাদের মান একক (1)। সুতরাং, ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

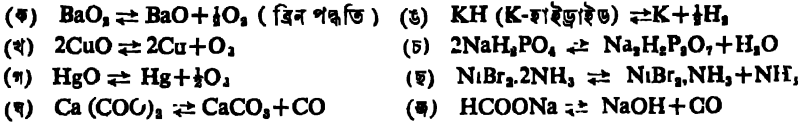
$$K = \frac{P_{cao} \times P_{co_2}}{P_{caco_3}} \text{ অর্থাৎ } P_{co_2} = K \frac{P_{caco_3}(s)}{P_{cao}(s)} = K \quad \ldots \quad \ldots \quad (15\cdot2)$$

অর্থাৎ, নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় কার্বন ডাইঅক্সাইডের চাপ সর্বদা ধ্রুবক থাকে এবং উহার মান সিস্টেমে উপস্থিত ক্যালসিয়াম কার্বনেট-এর পরিমাণ-নিরপেক্ষ। কার্বন ডাইঅক্সাইডের এইরূপ সাম্যচাপের সহিত তরলের বাষ্পচাপের সাদৃশ্য হেতু উহাকে ক্যালসিয়াম কার্বনেটের **বিয়োজন-চাপ** (dissociation pressure) বলা হয় এবং যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় উহার মান সর্বদা নির্দিষ্ট থাকে। কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সিস্টেমটি উহার নির্দিষ্ট বিয়োজন-চাপ প্রাপ্ত হইবার পর কোনভাবেই, এমন কি বাহির হইতে সিস্টেমে চূণ (CaO), $CaCO_3$, বা কার্বন ডাইঅক্সাইড (CO_2) প্রবেশ করাইয়াও, উহার চাপ আর কিছুমাত্রও পরিবর্তিত করা যায় না। সিস্টেমে $CaCO_3$ যুক্ত করিলে উহা অপরিবর্তিত অবস্থায় পড়িয়া থাকিবে এবং CO_2 প্রবেশ করাইলে উহা সিস্টেমের অপরিবর্তিত চূণের সহিত বিক্রিয়া করিতে থাকিবে যতক্ষণ না সিস্টেমের চাপ পুনরায় উহার পূর্বের বিয়োজন চাপে হ্রাস পায়। এই কারণেই চূণ-ভাটিতে নির্গত CO_2 গ্যাসকে ক্রমাগত নিরবচ্ছিন্নভাবে অপসারিত করা হয় যাহাতে কার্বন ডাইঅক্সাইডের চাপ বিয়োজন-চাপ অপেক্ষা সর্বদাই যথেষ্ট কম থাকে। বিভিন্ন তাপমাত্রায় ক্যালসিয়াম কার্বনেট্-এর বিয়োজন-চাপের মান নিম্নলিখিত তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে।

তাপমাত্রা, °C	বিয়োজন-চাপ, মি. মি.	তাপমাত্রা, °C	বিয়োজন-চাপ, মি. মি.
500	0.073	850	324
600	1.84	900	793
700	22.2	950	1577
750	63.2	1000	2942
800	167.0	1200	21797

যে-সকল কঠিন পদার্থ একাধিক পদার্থে পরাবর্ত্যভাবে বিয়োজিত হয় এবং

উৎপন্ন পদার্থসমূহের মধ্যে মাত্র একটি পদার্থ যদি গ্যাসীয় অবস্থায় থাকে, [অর্থাৎ (কঠিন)$_1$ ⇄ (কঠিন)$_2$+গ্যাস], তাহা হইলে সেই সকল ক্ষেত্রেও উপরোক্ত ধরণের ফলাফল প্রযোজ্য হইয়া থাকে। নিম্নে এই প্রকার বিক্রিয়ার আরও কয়েকটি উদাহরণ দেওয়া হইল :

(ক) $BaO_2 \rightleftharpoons BaO+\frac{1}{2}O_2$ (ব্রিন পদ্ধতি)
(খ) $2CuO \rightleftharpoons 2Cu+O_2$
(গ) $HgO \rightleftharpoons Hg+\frac{1}{2}O_2$
(ঘ) $Ca(COO)_2 \rightleftharpoons CaCO_3+CO$
(ঙ) KH (K-হাইড্রাইড) $\rightleftharpoons K+\frac{1}{2}H_2$
(চ) $2NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na_2H_2P_2O_7+H_2O$
(ছ) $NiBr_2.2NH_3 \rightleftharpoons NiBr_2.NH_3+NH_3$
(জ) $HCOONa \rightleftharpoons NaOH+CO$

তাপমাত্রার সহিত বিয়োজন-চাপের পরিবর্তন (Variation of Dissociation Pressure with Temperature): বিয়োজন-চাপ, P, সাম্য-ধ্রুবক, K_p-র সমান ; যেহেতু তাপমাত্রার সহিত K_p-র পরিবর্তন 14.21 নং সমীকরণে প্রকাশিত, অতএব উক্ত সমীকরণে K_p-র পরিবর্তে P লিখিলে আমরা পাই :

$$\log P = \frac{-\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{ধ্রুবক} \quad \ldots \quad \ldots \quad (15.3)$$

অর্থাৎ, বিয়োজন-চাপের লগারিদম মানকে 1/T-এর সহিত বিন্দুপাত করিলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে, যাহার ঢালের (slope) মান হইবে $-\Delta H/2{\cdot}303R$ ($-\Delta H$=বিয়োজন-তাপ)। সুতরাং, উপরোক্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন-তাপ, $-\Delta H$, গণনা করা যাইতে পারে।

উদাহরণ 1. উপরোক্ত তালিকার ভিত্তিতে 500°C হইতে 600°C তাপমাত্রা বিস্তৃতির ক্ষেত্রে ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন-তাপ গণনা কর।

15 3 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$\log (P_1/P_2) = \frac{\Delta H}{2.303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \ldots \quad \ldots \quad (15.4)$$

তালিকা হইতে P_1 ও P_2-র মান বসাইয়া আমরা পাই :—

$\log(1.84/0.073) = [\Delta H/(2.303\times2)]\times[(600-500)/(773\times873)]$

অর্থাৎ, $\Delta H = +44.100$ ক্যালরি।

সুতরাং, ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন-তাপ হইল − 44,100 ক্যালরি।

অ্যামোনিয়াম হাইড্রোসালফাইডের বিয়োজন (Dissociation of Ammonium Hydrosulphide): কঠিন অ্যামোনিয়াম হাইড্রোসালফাইডকে উত্তপ্ত করিলে উহা দুইটি গ্যাসীয় পদার্থ, অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন সালফাইডে বিয়োজিত হয় : $(NH_4)HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g)+H_2S(g)$। ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে আমরা পাই : $\frac{P_{NH_3}\times P_{H_2S}}{P_{NH_4HS}}=K$; কিন্তু প্রচলিত রীতি অনুযায়ী, $P_{(NH_4)HS}$ (কঠিন)=ধ্রুবক=1 ; সুতরাং,

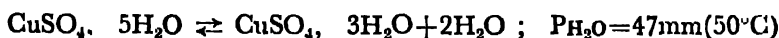
$$P_{NH_3}\times P_{H_2S}=K \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (15.5)$$

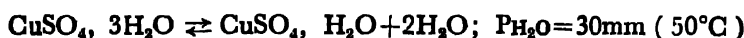
অর্থাৎ, গ্যাস-মিশ্রণে অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন সালফাইডের আংশিক চাপের গুণফল নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সর্বদা নির্দিষ্ট থাকে ; এই সিদ্ধান্তের সত্যতা বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা প্রমাণিত করা হইয়াছে। সোডিয়াম বাইকার্বনেট-এর তাপীয় বিয়োজনের ক্ষেত্রেও 15.5 নং সমীকরণের অনুরূপ ধরণের সমীকরণ পাওয়া যায়।

সোদক লবণের বিয়োজন (Dissociation of Salt Hydrates)**:** চাপ-পরিমাপক যন্ত্রের সহিত সংযুক্ত একটি ডেসিকেটরে (desiccator) কিছু পরিমাণ তুঁতে ($CuSO_4$, $5H_2O$) রাখিলে লক্ষ্য করা যায় যে, তাপমাত্রার কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটাইলে চাপ-পরিমাপক যন্ত্রটি সর্বদা স্থির চাপ নির্দেশ করে। ইহার কারণ, ইহা একটি [(কঠিন)$_1$ $\rightleftharpoons$ (কঠিন)$_2$ + গ্যাস]-শ্রেণীর সিস্টেম। সুতরাং ভর-ক্রিয়া সূত্র অনুসারে (সমী: 15.2) এই সিস্টেমের চাপ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় ধ্রুবক হইতেই হইবে।

$$\frac{P^2_{H_2O} \times P_{CuSO_4,\ 3H_2O}}{P_{CuSO_4,\ 5H_2O}} = K \quad \text{অর্থাৎ,}\ P_{H_2O} = \text{ধ্রুবক} \quad \ldots \quad (15.6)$$

বিশেষ দ্রষ্টব্য : ইহা স্পষ্টভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, জলীয় বাষ্পের এই স্থির চাপ $CuSO_4$, $5H_2O$ অথবা $CuSO_4$, $3H_2O$ কোনটির জন্যই নহে, বস্তুত: ইহা সামগ্রিকভাবে সিস্টেমটির একটি নিজস্ব ধর্ম ; সিস্টেমটিতে তিনটি দশা আছে : $CuSO_4.5H_2O$, $CuSO_4$, $3H_2O$ ও জলীয় বাষ্প।

$$CuSO_4,\ 5H_2O \rightleftharpoons CuSO_4,\ 3H_2O + 2H_2O \ ; \quad P_{H_2O} = 47mm(50^\circ C)$$

50°C-তাপমাত্রায় পঞ্চসোদক (pentahydrate)—ত্রিসোদক (trihydrate) সিস্টেমের 47 মি.মি. বাষ্পচাপে সিস্টেম হইতে ক্রমশ: জল নির্গত হইতে থাকিলেও সিস্টেমের চাপ 47 মি. মি. মানে স্থির থাকে যতক্ষণ না লবণটি সম্পূর্ণভাবে ত্রি-সোদকে পরিণত হয়, এবং তখন সিস্টেমের চাপ সহসা 30 মি. মি. মানে হ্রাস পায়। ইহার কারণ, কপার সালফেট পুরাপুরি ত্রি-সোদকে পরিণত হইলে উল্লিখিত সাম্যাবস্থাটির আর কোনরূপ তাৎপর্য থাকে না এবং তখন নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুযায়ী একটি নূতন সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হয় :

$$CuSO_4,\ 3H_2O \rightleftharpoons CuSO_4,\ H_2O + 2H_2O; \quad P_{H_2O} = 30mm\ (50^\circ C)$$

পূর্বের ন্যায় এই ক্ষেত্রেও ত্রি-সোদকটি পুরাপুরি এক-সোদকে (monohydrate) রূপান্তরিত না হওয়া পর্যন্ত জলীয় বাষ্পচাপ 30 মি.মি. মানে স্থির থাকে ; রূপান্তর-ক্রিয়া সম্পূর্ণ হওয়া মাত্র অপর একটি নূতন সাম্যাবস্থা ($CuSO_4$, $H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O$) প্রতিষ্ঠিত হওয়ার দরুণ চাপ সহসা 4.5 মি.মি. মানে হ্রাস পায় এবং সিস্টেমে যতক্ষণ জলীয় বাষ্প উপস্থিত থাকে ততক্ষণ চাপ এই

মানে স্থির থাকে। উপরোক্ত ফলাফল 82 নং চিত্রে চাপ বনাম গঠন লেখ-চিত্রের সাহায্যে প্রকাশ করা হইয়াছে ; বিশেষভাবে দ্রষ্টব্য এই যে, সিস্টেমের কঠিন দশাটির উপাদানগত গঠন সাম্যাবস্থায় অংশগ্রহণকারী কোন একটি গঠনের সহিত অভিন্ন হওয়া মাত্র সিস্টেমের চাপ সহসা হ্রাস পায়, কিন্তু এতদ্ব্যতীত চাপ সর্বদা গঠন-অক্ষের সমান্তরাল থাকে। লক্ষণীয় যে, এই সিস্টেমে চাপের সর্বোচ্চ মান হইল (Fig. 82 এ দেখান হয় নাই) এই তাপমাত্রায় সংপৃক্ত দ্রবণের বাষ্পচাপ।

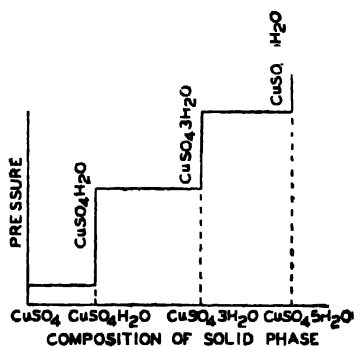
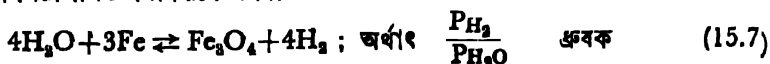



Fig. 82—নীল ভিট্রিয়লের (তুঁতে) নির্জলীকরণ রেখা (50°C)

উদ্‌ত্যাগ ও উদ্‌গ্রহণ (Efflorescence and Deliquescence) : উপরোক্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে উদ্‌ত্যাগ ও উদ্‌গ্রহণ ক্রিয়ার কারণ সহজেই বুঝা যাইতে পারে। আমরা জানি, দুইটি সোদকের মিশ্রণের বাষ্পচাপ নির্দিষ্ট। সুতরাং বায়ুমণ্ডলের জলীয় বাষ্পের চাপ যদি এই মান অপেক্ষা অধিক হয়, তাহা হইলে নিম্নতর সোদকটি সম্পূর্ণভাবে উচ্চতর সোদকে পরিণত হইবে এবং এই ক্ষেত্রে উচ্চতর লবণটী স্থায়ী হইবে। কিন্তু বায়ুমণ্ডলের জলীয় বাষ্পচাপ যদি এই মান অপেক্ষা কম হয়, তাহা হইলে লবণটি ক্রমশঃ কেলাস-জল ত্যাগ করিয়া নিম্নতর সোদকে রূপান্তরিত হইবে। কোন কোন সোদক লবণকে বায়ুতে উন্মুক্ত রাখিয়া দিলে উহাদের কেলাস-জল ত্যাগের এই ঘটনাকে উদ্‌ত্যাগ (efflorescence) বলা হয়।

কোন কোন লবণ বায়ুমণ্ডলের জলীয় বাষ্প শোষণ করিয়া এই শোষিত জলে দ্রবীভূত হয়। এই ঘটনাকে উদ্‌গ্রহণ (deliquescence) বলে। বায়ুমণ্ডলের জলীয় বাষ্পচাপ কোন কঠিন পদার্থের সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণের বাষ্পচাপ অপেক্ষা অধিক হইলে ঐ পদার্থটির উদ্‌গ্রাহী ধর্ম পরিলক্ষিত হয়। বায়ুমণ্ডলে উপস্থিত জলীয় বাষ্পের গড় চাপ সাধারণতঃ 15 মি. মি. অপেক্ষা কম হয় না, কিন্তু $CaCl_2$-এর সম্পৃক্ত দ্রবণের বাষ্পচাপ মাত্র 7.5 মি. মি. ; এই কারণেই এই লবণটি উদ্‌গ্রাহী প্রকৃতি বিশিষ্ট। আবার, কোন কোন লবণ সাধারণভাবে যথেষ্ট স্থায়ী হইলেও বর্ষাকালে বায়ুমণ্ডল অত্যধিক আর্দ্র হইবার দরুণ সাময়িকভাবে উদ্‌গ্রাহী প্রকৃতিবিশিষ্ট হইতে পারে।

উত্তপ্ত লোহের সহিত স্টীমের বিক্রিয়া (Action of Steam on Heated Iron) : বর্তমান শতাব্দীর প্রথমভাগে আকাশপথে হাইড্রোজেন-পূর্ণ বেলুনে চড়িয়া পাড়ি দেওয়ার হুজুগ উঠিয়াছিল, এবং সেই সময় হাইড্রোজেন গ্যাস এই পদ্ধতিতে তৈয়ারী করা হইত। বিক্রিয়াটি অ-সমসত্ত্ব পরাবর্ত্য প্রকৃতির যাহা নিম্নলিখিত সমীকরণে প্রকাশিত :

$$4H_2O+3Fe \rightleftharpoons Fe_3O_4+4H_2 \text{ ; অর্থাৎ } \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \text{ ধ্রুবক} \qquad (15.7)$$

প্রথা অনুসারে কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভরকে ধ্রুবক ধরিয়া লইলে এই বিক্রিয়ার

ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে আমরা পাই যে, যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও স্টীমের আংশিক চাপের অনুপাত সর্বদা স্থির অপরিবর্তিত থাকে। সুতরাং, উপরোক্ত বিক্রিয়ার সাহায্যে স্টীমকে পুরাপুরি ভাবে হাইড্রোজেনে রূপান্তরিত করা কিছুতেই সম্ভব নহে; এবং আয়রন ও স্টীম, অথবা Fe_3O_4 ও হাইড্রোজেন, অথবা উল্লিখিত উপাদানগুলির যে-কোনরূপ মিশ্রণের ক্ষেত্রেই একই অন্তিম সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হইবে।

দশা সূত্র ও দশা সাম্যাবস্থা
(Phase Rule and Phase Equilibria)

প্রাথমিক আলোচনা (Introduction) : 1876 খ্রীষ্টাব্দে আমেরিকান বিজ্ঞানী উইলার্ড গিব্‌স্ (Willard Gibbs) তাপগতীয় ভিত্তিতে এমন একটি দশা সূত্র (phase rule) প্রতিপন্ন করেন যাহার সাহায্যে একাধিক দশাবিশিষ্ট যে-কোন সিস্টেমের সাম্যাবস্থা যথেষ্ট সহজে নির্ধারণ করা যাইতে পারে। এই সূত্রটি আলোচনা করিবার পূর্বে সিস্টেমের দশা (phase), অবয়ব (component) ও স্বাতন্ত্র্যমাত্রা (degree of freedom) বলিতে কি বুঝায় তাহা ব্যাখ্যা করা প্রয়োজন।

দশা (Phase) : **সুনির্দিষ্ট তল দ্বারা সীমাবদ্ধ কোন সমসত্ত্ব পদার্থিক অংশ, অন্যান্য অংশ হইতে যাহার স্পষ্ট ভৌতিক পার্থক্য বর্তমান ও যাহার উপাদানগত গঠন সর্বত্র সমান, তাহাকে দশা (phase) বলা হয়।** যেহেতু সকল গ্যাস যে-কোন অনুপাতে পরস্পর সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য, অতএব যে-কোন সিস্টেমে মাত্র একটি গ্যাসীয় দশা থাকিতে পারে। তরলের ক্ষেত্রে প্রত্যেকটি পৃথক তরল স্তর এক-একটি পৃথক দশা। উদাহরণস্বরূপ, জলীয় সিস্টেমের ত্রৈধ বিন্দুতে (triple point) তিনটি দশা আছে—বরফ, তরল জল ও জলীয় বাষ্প। $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ সিস্টেমটিতে তিনটি দশা আছে—দুইটি কঠিন দশা ও একটি গ্যাসীয় দশা।

অবয়ব (Component) : **ন্যূনতম যে কয়টি স্বনির্ভর উপাদানের সাহায্যে সিস্টেমের প্রত্যেকটি দশার উপাদানগত গঠন সরাসরি, অথবা কোন রাসায়নিক সমীকরণের আকারে প্রকাশ করা সম্ভব, সেই সংখ্যাকে সিস্টেমের অবয়ব-সংখ্যা (number of component) বলা হয়।**

জলীয় সিস্টেমের অবয়ব-সংখ্যা এক (1), কারণ বরফ, তরল জল ও জলীয় বাষ্প এই তিনটি দশারই উপাদান অভিন্ন। কিন্তু, $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$

সমীকরণ অনুযায়ী ক্যালসিয়াম কার্বনেটের তাপীয় বিয়োজনের ক্ষেত্রে সিস্টেমটি দ্বি-অবয়বী ; কারণ সাম্যাবস্থান্বিত যে-কোন দুইটি পদার্থের উপযুক্ত আনুপাতিক মিশ্রণের সাহায্যে সিস্টেমটির তিনটি দশার যে-কোনটির উপাদানগত গঠন প্রকাশ করা সম্ভব। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, CaO ও CO_2 উপাদানদ্বয়ের সাহায্যে সিস্টেমের তিনটি দশারই উপাদানগত গঠন প্রকাশ করা যাইতে পারে ; $CaCO_3$ দশাটি উপরোক্ত উপাদানদ্বয়ের সম-আণবিক মিশ্রণ, যথা $x\text{CaO}+x\text{CO}_2$; অপর দশা দুইটির উপাদানগত গঠন কোন একটি বিশুদ্ধ উপাদানের সহিত অভিন্ন, অর্থাৎ CaO বা CO_2। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, দুইটির কম উপাদান দ্বারা এই সিস্টেমটির তিনটি দশারই উপাদানগত গঠন প্রকাশ করা কোন ক্রমেই সম্ভব নহে, সুতরাং এই সিস্টেমটির অবয়ব-সংখ্যা হইল দুই (2)।

অবশ্য, যদি কোন কঠিন পদার্থের বিয়োজনে একাধিক গ্যাসীয় পদার্থ উৎপন্ন হয়, যেমন $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3+HCl$, তাহা হইলে এই ক্ষেত্রে অবয়ব-সংখ্যা হইবে 1, কারণ বিয়োজন-প্রাপ্ত গ্যাসীয় পদার্থগুলি যতক্ষণ সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত অনুপাতে থাকে ততক্ষণ অবিয়োজিত পদার্থ (অর্থাৎ, NH_4Cl) ও বিয়োজিত বাষ্পের উপাদানগত গঠন এক ও অভিন্ন হইয়া থাকে। কিন্তু বাহির হইতে NH_3 বা HCl সিস্টেমে প্রবেশ করাইলে সিস্টেমটি সেই ক্ষেত্রে দ্বি-অবয়বী হইয়া পড়ে।

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, দশা সূত্রের আলোচনায় অবয়ব-সংখ্যা অতি গুরুত্বপূর্ণ, অবয়ব নহে। অবয়ব-সংখ্যা সিস্টেমের একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ নিজস্ব ধর্ম, অবয়বের রাসায়নিক প্রকৃতির বিশেষ কোন তাৎপর্য নাই। যথা, ক্যালসিয়াম কার্বনেট সিস্টেমের অবয়ব-সংখ্যা দুই, কিন্তু CaO, CO_2 ও $CaCO_3$-এর যে কোন দুইটিকে অবয়ব হিসাবে গণ্য করিবার সমান যৌক্তিকতা আছে। সুতরাং কোন নির্দিষ্ট সিস্টেমের কোন্ পদার্থগুলি উহার অবয়ব ?"—এই প্রশ্নের সর্বসম্মত উত্তর সম্ভব নহে। ক্যালসিয়াম কার্বনেট সিস্টেমটির ক্ষেত্রে, চরম বিচারে এমন কি, ক্যালসিয়াম ও অক্সিজেন মৌলদ্বয়কেও সিস্টেমটির অবয়ব বলিয়া মনে করা যাইতে পারে, কারণ যে-কোন দশায় এই মৌল দুইটির শতকরা ভাগ নির্দিষ্ট করিয়া দিলে ঐ দশার অপর সকল মৌলের শতকরা ভাগ স্বতঃই নির্দিষ্ট হইয়া পড়ে।

স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা (Degree of Freedom or Variance) **: ন্যূনতম যে কয়টি পরিবর্তনীয় অপেক্ষক, যথা তাপমাত্রা, চাপ, গাঢ়ত্ব, ইত্যাদি দ্বারা কোন সিস্টেমের সাম্যাবস্থা সম্পূর্ণভাবে প্রকাশ করা সম্ভব, তাহাকে সিস্টেমটির স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা বলা হয়।** লক্ষ্য করিতে হইবে যে,

দশা সূত্রে স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা বলিতে যাহা বুঝায় তাহা গ্যাসীয় গতিতত্ত্বে (১৭ পৃষ্ঠা) গ্যাসীয়-অণুর স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা হইতে সম্পূর্ণ ভিন্ন।

উদাহরণস্বরূপ জল—জলীয় বাষ্প সিস্টেমটি সম্বন্ধে আলোচনা করা যাক। ধরা যাক 25°C তাপমাত্রায় জল + জলীয় বাষ্প লওয়া হইল। এই তাপমাত্রা স্থির রাখিয়া এই সিস্টেমের চাপ, বা কোন দশার ঘনত্ব, বা কোন প্রকার ধর্মই পরিবর্তন করা সম্ভব নয়। বিপরীতভাবে বলা যায় যে, যে-কোন একটি ধর্মের মান জ্ঞাত ও স্থির থাকিলে অন্য কোন ধর্মের মান পরিবর্তন সম্ভব নয়। এইজন্যই বলা হয় যে, জল+জলীয় বাষ্প সিস্টেমের স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা 1 অর্থাৎ সিস্টেমটি এক-স্বাতন্ত্রী (univariant)। অনুরূপভাবে, ত্রৈধ বিন্দুতে বরফ-তরলজল-জলীয় বাষ্প সিস্টেমটি শূন্য-স্বাতন্ত্রী, কারণ কোন একটি দশাকে সম্পূর্ণ অন্তর্হিত না করিয়া সিস্টেমের তাপ-মাত্রা বা চাপ পরিবর্তন করা কোন প্রকারেই সম্ভব নহে। সাধারণ অবস্থায় যে-কোন গ্যাসীয় সিস্টেম দ্বি-স্বাতন্ত্রী, কারণ উহার চাপ ও তাপমাত্রা উভয়ই পরস্পর-নিরপেক্ষ ভাবে ইচ্ছানুযায়ী যে-কোন মানে উপনীত করা সম্ভব। অতএব, দশা-সূত্রের স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা গণিত-শাস্ত্রের স্বনির্ভর অপেক্ষকের অনুরূপ।

দশা সূত্র (The Phase Rule) : এই সূত্রটিকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে : **কোন সিস্টেমের উপর ক্রিয়াশীল বিভিন্ন পারিপার্শ্বিক বিষয়ের মধ্যে কেবল চাপ ও তাপমাত্রার প্রভাব বিচার করিলে (অর্থাৎ, তল-টান, অভিকর্ষজ ক্রিয়া, ইত্যাদি অনুপস্থিত ধরিয়া লইলে) সিস্টেমের দশা ও স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার যোগফল উহার অবয়ব-সংখ্যা অপেক্ষা (2) দুই অধিক হইয়া থাকে।** সাংকেতিক চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করিলে লেখা যায়,

$$P+F=C+2, \text{ অর্থাৎ } \boxed{C-P+2=F} \quad \cdots \quad (15.8)$$

এই সমীকরণে C হইল অবয়ব-সংখ্যা, P দশার সংখ্যা ও F স্বাতন্ত্র্য মাত্রা।

একঅবয়বী সিস্টেম

জলের দশা চিত্র (Phase Diagram of Water) : জলের দশা চিত্র (অর্থাৎ, বাষ্পচাপ ও তাপমাত্রার পারস্পরিক লেখ) 83 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। AO রেখাটি (অবিচ্ছিন্ন রেখা) বরফের বাষ্পচাপ রেখা ; ইহা হইতে বুঝা যাইতেছে যে, জলের ন্যায় বরফেরও প্রত্যেক তাপমাত্রায় স্বল্প কিন্তু সুনির্দিষ্ট কোন বাষ্পচাপ আছে। OB রেখাটি জলের বাষ্পচাপ রেখা। এই রেখাটি

B বিন্দু (জলের সংকট তাপমাত্রা, 374°C) পর্যন্ত প্রসারিত, কারণ এই তাপমাত্রার ঊর্দ্ধে তরল ও বাষ্পের পার্থক্য সম্পূর্ণ লোপ পায়।

বরফ ও বাষ্প OA রেখা বরাবর পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে এবং প্রত্যেক তাপমাত্রায় এই সিস্টেমের বাষ্পচাপ সুনির্দিষ্ট। ইহা দশা সূত্রের সহিত সঙ্গতিপূর্ণ, কারণ এই সিস্টেমটি দুই দশাবিশিষ্ট এক-অবয়বী ($C=1, P=2$; $\therefore F=1-2+2=1$); অতএব উহার স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার সংখ্যা 1, অর্থাৎ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সিস্টেমটির যাবতীয় ধর্ম সম্পূর্ণ সুনির্দিষ্ট। OB রেখা (জল—বাষ্প সাম্যাবস্থা) সম্পর্কেও এই একই মন্তব্য প্রযোজ্য।

OA ও OB রেখাদ্বয়ের সংযোগ-বিন্দু, অর্থাৎ O বিন্দুটিকে ত্রৈধ বিন্দু (Triple Point) বলা হয়, কারণ এই বিন্দুতে বরফ, তরল জল ও জলীয় বাষ্প, এই তিনটি দশাই পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে। ত্রৈধ বিন্দু প্রকৃতপক্ষে বরফের নিজস্ব বাষ্পচাপের সমান বাহ্যিক চাপে উহার গলনাংক; উহার মান 0°C-এর খুব নিকটবর্তী, সঠিকভাবে বলিতে গেলে, 4.58 মি. মি. চাপে 0.0098°C। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, ত্রৈধ বিন্দু একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রা এবং এই বিন্দুতে সিস্টেমের চাপ, তাপমাত্রা বা অন্য কোন ধর্মের কোনরূপ পরিবর্তন সম্ভব নহে। দশা সূত্রের ভিত্তিতেও এই একই ফলাফল পাওয়া যাইতে পারে, কারণ $C=1, P=3$; অতএব, স্বাতন্ত্র্য মাত্রা $F=1-3+2=0$।

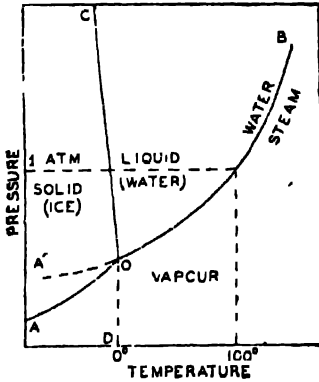



Fig.83 - জলের দশা চিত্র
(স্কেল অনুযায়ী নহে)

BO রেখাটিকে 0°C তাপমাত্রার নিম্নে পরিবর্ধিত করিলে OA' (অংশাঙ্কিত) রেখাটি পাওয়া যায়; ইহা 0°C তাপমাত্রার নিম্নে অতি-শীতলীকৃত জলের বাষ্পচাপ রেখা। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই রেখাটি বরফের বাষ্পচাপ-রেখার ঊর্দ্ধে অবস্থিত, কারণ 0°C তাপমাত্রার নিম্নে জল অপেক্ষা বরফ অধিকতর স্থায়ী। OC রেখাটি চাপ পরিবর্তনের সঙ্গে বরফের গলনাংকের পরিবর্তন নির্দেশ করে। এই রেখাটি চাপ-অক্ষের প্রতি কিছুটা তির্যকভাবে থাকে, কারণ চাপ বৃদ্ধির ফলে বরফের গলনাংক হ্রাস পায়।

OA, OB ও OC রেখা তিনটি-কে ছেদ-রেখা বলা হয়; কারণ, ইহারা সমগ্র অঞ্চলটিকে তিনটি অংশে বিভক্ত করে এবং প্রত্যেকটি অংশে মাত্র একটি দশা উপস্থিত।

যে-কোন এক-দশা অঞ্চলে চাপ ও তাপমাত্রা উভয়েরই ইচ্ছানুযায়ী পরিবর্তন সম্ভব, কারণ স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা F=2। এই রেখা তিনটি বরাবর দুইটি দশা পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে, কারণ F=1। ত্রৈধ বিন্দু O-তে তিনটি দশাই পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে (F=0), এবং, যেহেতু AO ও CO রেখাদ্বয় একটি বিন্দুতে পরস্পরকে ছেদ করে অতএব সিস্টেমটির মাত্র একটি ত্রৈধ বিন্দু থাকা সম্ভব।

দশা—সূত্র প্রয়োগের উদাহরণ

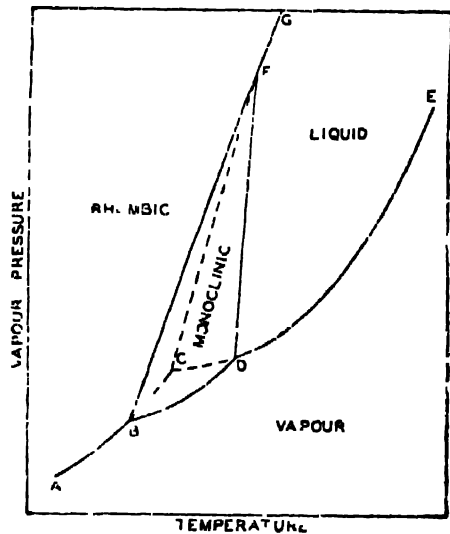
	দশা সংখ্যা, P	স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা, F	উদাহরণ
এক-অবয়বী সিস্টেম C=1	2	1	বরফ—বাষ্প ; জল—বাষ্প রম্বিক S—মনোক্লিনিক S, সালফার—বাষ্প, $NH_4Cl(s)$—$NH_4Cl(g)$
	3	0	বরফ—জল—বাষ্পের ত্রৈধ বিন্দু ; সালফার সিস্টেমের ত্রৈধ বিন্দুসমূহ
দ্বি-অবয়বী সিস্টেম C=2	1	3	$NH_4Cl(g)+NH_3(g)$ বা $HCl(g)$
	2	2	লবণের জলীয় দ্রবণ—বাষ্প ; লবণের সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণ—কঠিন লবণ; $[NH_4Cl(g)+NH_3(g)]+NH_4Cl(s)$
	3	1	$CaCO_3(s)+CaO(s)+CO_2(g)$ সম্পৃক্ত দ্রবণ—কঠিন—বাষ্প, তরল 1—তরল 2—বাষ্প

ঊর্ধ্বপাতনের নীতি (Principle of Sublimation) : উপরোক্ত দশা চিত্র হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ (OD) অপেক্ষা নিম্নচাপ অবস্থায় কোন বাষ্পকে শীতল করিলে উহা সরাসরি কঠিন অবস্থায় রূপান্তরিত হইবে; অথবা, বিপরীতভাবে, কোন কঠিন পদার্থকে উত্তপ্ত করিবার সময় উহার উপরিস্থিত বাষ্পের চাপকে ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ অপেক্ষা অধিক হইবার সুযোগ না দিলে কঠিন পদার্থটি সরাসরি বাষ্পীয় অবস্থায় পরিণত হইবে। ইহাই ঊর্ধ্বপাতন-ক্রিয়ার নীতি। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, আয়োডিনের ত্রৈধ বিন্দু 114°C ও ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ 90 মি. মি., অতএব, আয়োডিনকে যদি এমনভাবে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করা হয় যাহাতে pI_2 সর্বদা 90 মি. মি. অপেক্ষা কম থাকে, তাহা হইলে উহা সহজেই ঊর্ধ্বপাতিত হইবে। কিন্তু যদি আয়োডিনকে আবদ্ধ পাত্রে অতি দ্রুত উত্তপ্ত করা হয়, তাহা হইলে pI_2 90 মি. মি. অপেক্ষা অধিক হইয়া পড়ে এবং এই ক্ষেত্রে আয়োডিন বিগলিত হইয়া তরলে পরিণত হয়। অনুরূপভাবে, বরফকে উহার ত্রৈধ-বিন্দু চাপ অপেক্ষা নিম্নতর চাপ-বিশিষ্ট শূন্যস্থানে ঊর্ধ্বপাতিত করা যাইতে পারে এবং ইহাই জলীয় দ্রবণের হিমায়নিত-শুষ্ককরণ বা "জমাট—শুকান" প্রক্রিয়ার (freeze-drying technique) মূল নীতি; সংরক্ষণের উদ্দেশ্যে কঠিনীভূত রক্ত-রসের বিশুষ্কীকরণ এইভাবেই নিম্নচাপে করা হয়।

যে-সকল পদার্থের ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ স্বাভাবিক বায়ুচাপ অপেক্ষা অধিক, তাহাদের ঊর্ধ্বপাতনের অপেক্ষক অবস্থাগুলি স্বভাবতঃই অনুকূল, সুতরাং তাহাদের উত্তপ্ত করা হইলে উহারা সরাসরি বাষ্পীয় অবস্থায় রূপান্তরিত হয়। কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড এইরূপ পদার্থের একটি উৎকৃষ্ট দৃষ্টান্ত, ইহা সরাসরি বাষ্পীয় অবস্থায় রূপান্তরিত হয়, কারণ ইহার ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ স্বাভাবিক বায়ুচাপের পাঁচ গুণেরও বেশী। কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড শিল্পক্ষেত্রে শুষ্ক বরফ (dry ice) নামে পরিচিত এবং আইসক্রীম ঠাণ্ডা রাখিবার উদ্দেশ্যে কিংবা সাধারণ শীতক হিসাবে ইহার ব্যবহার বহুল প্রচলিত।

সালফার সিস্টেম (The Sulphur System) : এক-অবয়বী সিস্টেমের আর একটি উল্লেখযোগ্য দৃষ্টান্ত হইল সালফার সিস্টেম ; ইহার দশা চিত্র 84নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। AB ও BD রেখা দুইটি যথাক্রমে রম্বিক ও মনোক্লিনিক সালফারের বাষ্পচাপ-রেখা এবং B বিন্দুটি (95·51 °C) এই দুইটি বহুরূপের পারস্পরিক রূপান্তরবিন্দু। B বিন্দুতে রম্বিক ও মনোক্লিনিক উভয় প্রকার সালফারেরই বাষ্পচাপ সমান, সুতরাং, এই বিন্দুতে উভয় বহুরূপ ও সালফার বাষ্প পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকিতে পারে, অর্থাৎ B বিন্দুটি একটি ত্রৈধ বিন্দু। D বিন্দুটি (118 75°C) মনোক্লিনিক সালফারের গলনাংক এবং DF রেখাটি তরল সালফারের বাষ্পচাপ রেখা। BF ও DF রেখাদ্বয় চাপের সহিত যথাক্রমে রূপান্তর তাপমাত্রা ও গলনাংকের পরিবর্তন প্রকাশ করে এবং F বিন্দুটি (151 °C, 1288 মি. মি.) এই রেখা দুইটির ছেদবিন্দু। সুতরাং F বিন্দুটিও আর একটি ত্রৈধ বিন্দু এবং এই তাপমাত্রায় রম্বিক, মনোক্লিনিক ও তরল সালফার পরস্পর স্থায়ী সাম্যাবস্থায় থাকে।

Fig. 84—সালফারের দশা চিত্র

রম্বিক সালফারের মনোক্লিনিক সালফারে রূপান্তরক্রিয়া অতি মন্থর এবং এই কারণে রম্বিক সালফারকে অতি দ্রুত উত্তপ্ত করিলে উহা BC রেখা বরাবর অগ্রসর হইয়া C বিন্দুতে (112.8°C) বিগলিত হয় ; C বিন্দুটি হইল রম্বিক সালফার ও তরল সালফারের (অস্থায়ী অঞ্চল পর্যন্ত পরিবর্ধিত) বাষ্পচাপ-রেখাদ্বয়ের ছেদবিন্দু। অবশ্য C বিন্দুতে সিস্টেমটি মূলতঃ অস্থায়ী, অর্থাৎ উহার

স্থায়ী অবস্থায় ফিরিয়া আসিবার প্রবণতা থাকে, এবং এই কারণে এই অঞ্চলের রেখাগুলিকে অংশাঙ্কিতভাবে দেখানো হইয়াছে। সালফার সিস্টেমে সর্বমোট তিনটি স্থায়ী ও একটি অস্থায়ী ত্রৈধ বিন্দু আছে; কিন্তু কোন অবস্থাতেই রম্বিক, মনোক্লিনিক, তরল ও বাষ্পীয় সালফার এই চারটি দশা পারস্পরিক সাম্যাবস্থায় থাকে না।

সালফার সিস্টেমের উপরোক্ত আচরণ দশা সূত্রের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ, কারণ এই সূত্র হইতে বুঝা যায় যে, ত্রৈধ বিন্দুর অবস্থান সম্পূর্ণ সুনির্দিষ্ট, অর্থাৎ শূন্য-স্বাতন্ত্র্যী হইতে হইবে ($F=C-P+2=1-3+2=0$)। অবশ্য, দুইটি দশার পারস্পরিক সাম্যাবস্থাকালে (অর্থাৎ, AB, BD, DE, BF ও FG রেখার উপর অবস্থিত যে কোন বিন্দুর ক্ষেত্রে) সিস্টেমটির স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার সংখ্যা একক (1) কারণ এই ক্ষেত্রে $F=C-P+2=1-1+2=1$, অর্থাৎ তাপমাত্রা বা আপেক্ষিক আয়তন এই দুইটির মধ্যে যে-কোন একটি সুনির্দিষ্ট করিয়া দিলেই সিস্টেমটির অবস্থা সম্পূর্ণরূপে স্থিরীকৃত হইয়া পড়ে। সুতরাং বাস্তব ফলাফল দশা সূত্র হইতে প্রাপ্ত তথ্যাদির সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ।

দশা চিত্র হইতে উপরন্তু বুঝা যায় যে, সাধারণ চাপে তরল সালফারের শীতলী-করণের ফলে মনোক্লিনিক বহুরূপটি পৃথগীভূত হয় (FD রেখা), কিন্তু F বিন্দু দ্বারা নির্দেশিত চাপের অধিক চাপে রম্বিক সালফার পৃথগীভূত হয় (FG রেখা)। প্রকৃতিতে স্বাভাবিক অবস্থায় মনোক্লিনিক সালফারের তুলনায় রম্বিক সালফারের আধিক্যের ইহাই মূল কারণ, এবং সম্ভবতঃ অতি প্রাচীনকালে অত্যধিক চাপে গলিত সালফারের কেলাসনের ফলে ইহার উৎপত্তি ঘটিয়াছিল।

দ্বি-অবয়বী সিস্টেম

ক্যালসিয়াম কার্বনেট সিস্টেম (Calcium Carbonate System): এই দ্বি-অবয়বী সিস্টেমটিতে তিনটি দশা আছে; সুতরাং এই সিস্টেমের স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা একক ($F=2-3+2=1$), অর্থাৎ যে-কোন একটি স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা, ধরা যাক, তাপমাত্রাকে সুনির্দিষ্ট করিয়া দিলে সিস্টেমের চাপ, আয়তন, ইত্যাদি অপর স্বাতন্ত্র্য-মাত্রাগুলি স্বতঃই সুনির্দিষ্ট মান প্রাপ্ত হইবে। বাস্তব ফলাফলও ভর-ক্রিয়া সূত্রের এই সিদ্ধান্তের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ (৩১০ পৃষ্ঠা)। নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রেও অনুরূপ ফলাফল পাওয়া যায়:—(*i*) দুইটি কঠিন পদার্থ ও একটি বাষ্প, যথা, সোদক লবণের কেলাস-জল ত্যাগ; অথবা (*ii*) একটি কঠিন, একটি তরল

ও একটি বাষ্প যথা, কঠিন পদার্থ—সম্পৃক্ত দ্রবণ—বাষ্প ; অথবা (*iii*) দুইটি তরল স্তর ও বাষ্প (২২৭ পৃষ্ঠা)। ৩৩৮ পৃঃ তালিকা দ্রষ্টব্য।

লবণ-দ্রবণের দশা-সাম্যাবস্থা (দশা-সূত্রভিত্তিক আলোচনা) (Phase Equilibrium of Salt Solutions : Phase Rule Considerations) : দশা-সূত্র অনুযায়ী কোন লবণ-দ্রবণের (অর্থাৎ, দ্রবণ ও বাষ্প) স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা হওয়া উচিত 2, অর্থাৎ সিস্টেমের যে-কোন দুইটি অপেক্ষক, ধরা যাক, তাপমাত্রা ও গাঢ়ত্বের মান ইচ্ছানুযায়ী পরিবর্তিত করা সম্ভব। কিন্তু কোন কঠিন দশা পৃথগীভূত হওয়া মাত্র সিস্টেমটি এক-স্বাতন্ত্রী হইয়া পড়ে, অর্থাৎ কোন সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গাঢত্ব, চাপ, ইত্যাদি অপর সকল অপেক্ষকের মান সুনির্দিষ্ট, ইহাদের আর কোনরূপ পরিবর্তন সম্ভব নহে। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণ হইতে যে তাপমাত্রায় কোন কঠিন দশা পৃথগীভূত হইবে তাহার মান সুনির্দিষ্ট; এই ব্যাপারটি পৃথগীভূত কঠিন পদার্থের প্রকৃতির উপর (লবণ বা বরফ বা সোদক লবণ বা উহাদের কোন কঠিন দ্রবণ) কিছুমাত্রও নির্ভর করে না। দ্রাবক পদার্থটি কঠিন আকারে পৃথগীভূত হইলে ইহাকে দ্রবণের কঠিনীভবন (জমাট বাঁধা) বলা হয় এবং যদি লবণটি পৃথগীভূত হয়, তাহা হইলে অবশিষ্ট দ্রবণটিকে বলা হয় সম্পৃক্ত দ্রবণ। একটি সরল সিস্টেমের ক্ষেত্রে দশা সূত্রের এই প্রয়োগপদ্ধতি নিম্নে আলোচনা করা হইল।

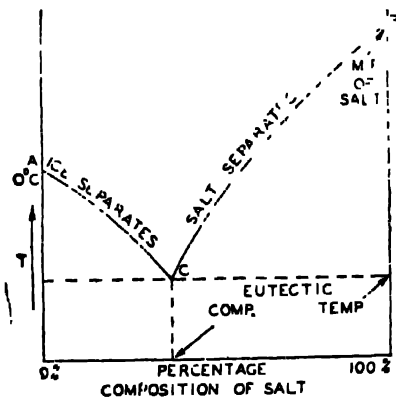



Fig. 85—লবণ দ্রবণ সমূহের হিমাংক রেখা AC=হিমাংক রেখা (Freezing Point depression curve)
BC = দ্রাব্যতা রেখা (Solubility curve)
C=ক্রান্তীয় মিশ্রণ ও ক্রান্তীয় তাপমাত্রা (Eutectic Mixture ; Eutectic Temperature)

লবণ-দ্রবণের হিমাংক চিত্র (Simple Freezing Point Diagram of Salt Solutions) : যে-কোন লবণ, যথা পটাশিয়াম আয়োডাইডের লঘু জলীয় দ্রবণকে ঠাণ্ডা করিলে 0°C অপেক্ষা সামান্য নিম্নতর কোন তাপমাত্রায় উহার কঠিনীভবন প্রক্রিয়া শুরু হয় এবং যে কঠিন দশাটি পৃথগীভূত হয়, তাহা বিশুদ্ধ

বরফ, কারণ দ্রবণের হিমাংক বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাংক অপেক্ষা কম। বরফের পৃথগীভবন ক্রিয়া যতই অগ্রসর হয় দ্রবণের গাঢ়ত্বও ততই বৃদ্ধি পাইতে থাকে এবং হিমাংক ক্রমশঃ হ্রাস পায়, কারণ গাঢ় দ্রবণের হিমাংক লঘু দ্রবণের হিমাংক অপেক্ষা কম। সুতরাং, হিমাংক AC রেখা বরাবর ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে এবং অবশেষে C বিন্দুতে উপনীত হইবার পর দ্রবণটি দ্রাব্য পদার্থের আপেক্ষিকে সম্পৃক্ত হইয়া পড়ে (85 নং চিত্র)। এই দ্রবণটিকে আরও ঠাণ্ডা করিলে **উহা নিজস্ব উপাদানগত গঠন সম্পূর্ণ বজায় রাখিয়া স্থির তাপমাত্রায় সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হয়।** নিম্নতম যে তাপমাত্রায় কোন দ্রবণ **সামগ্রিকভাবে** কঠিনীভূত হয় তাহাকে বলা হয় **ক্রান্তীয় তাপমাত্রা** (Eutectic Temperature) এবং ক্রান্তীয় বিন্দুতে যে কঠিন দশা পৃথগীভূত হয় তাহাকে বলে **ক্রান্তীয় মিশ্রণ** (Eutectic Mixture); লবণের জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে এইরূপ ক্রান্তীয় মিশ্রণকে বলা হয় **উদ্‌ক্রান্তীয় মিশ্রণ** (Cryohydrate)। বিজ্ঞানীরা পূর্বে অনুমান করিতেন যে, ক্রান্তীয় বা উদ্‌ক্রান্তীয় মিশ্রণ বোধ হয় কোন সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক যৌগ, কিন্তু ইদানীং এই ধারণা ভুল বলিয়া প্রতিপন্ন হইয়াছে, কারণ (*i*) উহাতে লবণ ও জল সাধারণতঃ আণবিক অনুপাতে উপস্থিত থাকে না, (*ii*) উদ্‌ক্রান্তীয় মিশ্রণের উপাদানগত গঠন বাহ্যিক চাপের উপর নির্ভরশীল, এবং (*iii*) অণুবীক্ষণ যন্ত্র দ্বারা পরীক্ষা করিলে দেখা যায় যে, উদ্‌ক্রান্তীয় মিশ্রণের গঠন অ-সমসত্ত্ব।

ক্রান্তীয় বিন্দু শূন্য-স্বাতন্ত্র্যী, অনেকটা এক-অবয়বী সিস্টেমের ত্রৈধ বিন্দুর অনুরূপ। ইহা দশা সূত্র হইতে সহজেই বুঝা যাইতে পারে, কারণ এই ক্ষেত্রে $C=2$, $P=4$; সুতরাং $F=2-4+2=0$। উপরোক্ত ফলাফল নিম্নে সংক্ষেপে প্রকাশ করা হইল :

(i) লবণের লঘু-জলীয় দ্রবণকে শীতল করিলে বরফ পৃথগীভূত হয় এবং হিমাংক ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে যতক্ষণ না অবশেষে ক্রান্তীয় বিন্দুতে পৌঁছিয়া দ্রবণটি সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হয়।

(ii) ক্রান্তীয় গঠন অপেক্ষা অধিক গাঢ়ত্বের দ্রবণকে ঠাণ্ডা করিলে কঠিন লবণ পৃথগীভূত হইতে থাকে এবং অবশেষে ক্রান্তীয় গঠনে উপনীত হইবার পর দ্রবণটি সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হয়।

(iii) ক্রান্তীয় গাঢ়ত্ববিশিষ্ট কোন দ্রবণকে ঠাণ্ডা করিলে উহা ক্রান্তীয় তাপমাত্রায় নিজস্ব উপাদানগত গঠন সম্পূর্ণ বজায় রাখিয়া সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হয়।

KI দ্রবণের ক্ষেত্রে ক্রান্তীয় বিন্দু C-তে দ্রবণের মধ্যে শতকরা 52 ভাগ KI থাকে। সুতরাং, 52% KI অপেক্ষা কম গাঢ়ত্বের কোন দ্রবণকে শীতল করা হইলে উহা হইতে AB রেখা বরাবর ক্রমান্বয়ে বরফ পৃথগীভূত হইতে থাকিবে। ইহার ফলে দ্রবণের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পাইয়া শেষ পর্যন্ত ক্রান্তীয় বিন্দু C-তে উপনীত

হইবে এবং দ্রবণটি তখন সামগ্রিকভাবে জমাট বাঁধিয়া ক্রান্তীয় মিশ্রণে পরিণত হইবে। পক্ষান্তরে 52% অপেক্ষা অধিক গাঢ়ত্বের কোন দ্রবণকে শীতল করা হইলে উহা BC রেখা বরাবর কঠিনীভূত হইবে; কিন্তু এই ক্ষেত্রে যে কঠিন দশাটি পৃথগীভূত হইবে তাহা বিশুদ্ধ বরফ নহে, বিশুদ্ধ পটাশিয়াম আয়োডাইড। যেহেতু BC রেখার উপর অবস্থিত যে-কোন বিন্দুতে কঠিন লবণ ও দ্রবণ পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, BC রেখাটি KI লবণের দ্রাব্যতা-রেখা। সুতরাং ঠাণ্ডা করিতে থাকিলে দ্রবণটিতে KI-র পরিমাণ BC রেখা বরাবর ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে এবং C বিন্দুতে উপনীত হইবামাত্র দ্রবণটি সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হইয়া উদ্‌ক্রান্তীয় মিশ্রণ উৎপন্ন করে।

যে সকল লবণ-দ্রবণের ক্ষেত্রে সোদক লবণ কঠিন দশা হিসাবে পৃথগীভূত হয় না, যথা KCl—জল, NaCl—জল, $AgNO_3$—জল, ইত্যাদি তাহাদের ক্ষেত্রে উপরোক্তরূপ ফলাফল লক্ষ্য করা গিয়াছে। সোদক লবণের ক্ষেত্রে ইহার অপেক্ষা জটিল হিমাংক রেখা পাওয়া যায়; অনেক সময় তাহা fig. 87-এর অনুরূপ। যাহাই হউক, ইহাদের জন্য উচ্চস্তরের পুস্তক দ্রষ্টব্য।

NaCl- জল সিস্টেমের উদ্‌ক্রান্তীয় তাপমাত্রা −21·1°C (25% NaCl)। শীতকালে তুষারপাতের জন্য রাস্তা যখন বরফে ঢাকিয়া যায় তখন U.S.A. ইত্যাদি অনেক দেশেই রাস্তায় লবণ (NaCl) ছড়াইয়া দিয়া রাস্তা বরফমুক্ত করা হয়। এই প্রথা Alaska বা অন্যান্য অত্যন্ত ঠাণ্ডা দেশে সফল হয় না, কারণ পারিপার্শ্বিক তাপমাত্রা উদ্‌ক্রান্তীয় তাপমাত্রা অপেক্ষা নিম্নে থাকে।

ধাতুসংকরের বিগলন চিত্র (Simple Fusibility Diagrams of Alloys) : কোন কোন ধাতুসংকরের ক্ষেত্রে (Pb-Ag, Zn-Cd, etc.) উল্লিখিত সরল ধরণের হিমাংক-চিত্র লক্ষ্য করা যায়, ইহাকে ধাতুসংকরের বিগলন চিত্র বলে। 86 নং চিত্রে বিসমাথ-ক্যাডমিয়াম সিস্টেমের বিগলন চিত্র প্রদর্শিত হইয়াছে। প্রকৃতপক্ষে অনেক ধাতুসংকরই ক্রান্তীয় মিশ্রণ মাত্র, অবশ্য উহার সহিত কোন একটি ধাতব উপাদান কম-বেশী পরিমাণে মিশ্রিত থাকিতে পারে।

এই সিস্টেমের ক্রান্তীয় বিন্দু 140°C এবং এই বিন্দুতে ধাতুসংকরটিতে শতকরা 40 ভাগ ক্যাডমিয়াম থাকে। সুতরাং, শতকরা 40 ভাগের কম ক্যাডমিয়াম-বিশিষ্ট কোন তরল ধাতুসংকরকে শীতল করিলে AC রেখা বরাবর বিশুদ্ধ বিসমাথ পৃথগীভূত হইতে থাকিবে যতক্ষণ না সিস্টেমটি ক্রান্তীয় গঠন ও তাপমাত্রা অর্থাৎ C বিন্দুতে উপনীত হয়। যে ধাতুসংকরে ক্যাডমিয়ামের শতকরা ভাগ 40-এর বেশী, তাহাকে ঠাণ্ডা করিলে BC রেখা বরাবর বিশুদ্ধ ক্যাডমিয়াম পৃথগীভূত হইবে এবং এই ক্ষেত্রেও উহা অবশেষে C বিন্দুতে উপনীত হইবে এবং অতঃপর এই

C বিন্দু বরাবর তরল ধাতুসংকরটি সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হইবে। কিন্তু ক্রান্তীয় গঠনের ধাতুসংকরকে শীতল করিলে উহা 140°C তাপমাত্রায় সামগ্রিকভাবে কঠিন

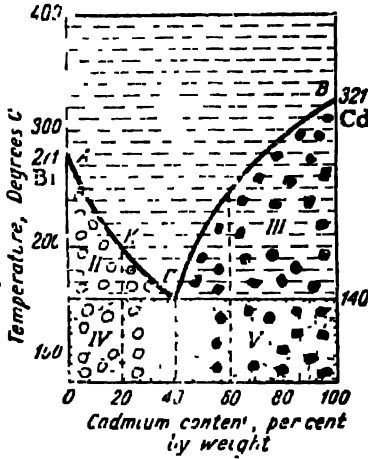
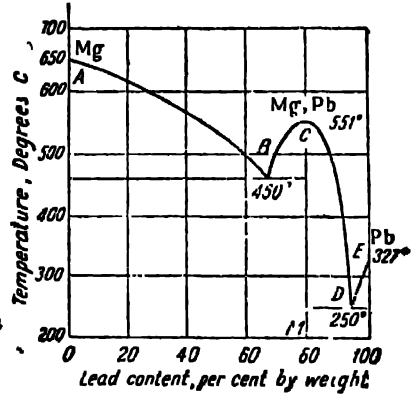



Fig. 86—বিসমাথ-ক্যাডমিয়ামের বিগলন চিত্র Fig 87—Mg—Pb সিস্টেমের যৌগ গঠন

অবস্থায় রূপান্তরিত হইবে। কঠিন ধাতুসংকরের গাত্রে একটি আঁচড় কাটিয়া উহাকে অণুবীক্ষণ যন্ত্রের সাহায্যে পরীক্ষা করিলে দেখা যায় যে, বিসমাথ ও ক্যাডমিয়ামের অতি ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র স্ফটিক পরস্পরের মধ্যে গ্রথিত হইয়া ধাতুসংকরটি গঠিত হইয়াছে।

ম্যাগ্‌নেসিয়াম-লেড সিস্টেমের বিগলন চিত্র (87 নং চিত্র) অপেক্ষাকৃত জটিল, কারণ এই ক্ষেত্রে একটি সর্বোচ্চ বিন্দু, C-র উপস্থিতি লক্ষ্য করা যায়। দশা-সূত্র হইতে বুঝা যায় যে, কোন সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক যৌগ গঠনের ফলেই (এই ক্ষেত্রে Mg_2Pb) এইরূপ সর্বোচ্চ বিন্দুর উৎপত্তি ঘটে এবং এই ক্ষেত্রের বিগলন চিত্রটি দুইটি বিগলন চিত্রের (যথা, Mg & Mg_2Pb ও Mg_2Pb & Pb) সমন্বয় মাত্র। প্রতিটি অংশের ব্যাখ্যা পূর্বোক্ত চিত্রের অনুরূপ ; একমাত্র পার্থক্য এই যে, বিশুদ্ধ ধাতুর পরিবর্তে একটি আন্তঃধাতব যৌগ এই সিস্টেমের অন্যতম উপাদান।

এই ধরণের দশা চিত্র অতি গুরুত্বপূর্ণ ; কারণ অনেক আন্তঃধাতব যৌগের বিভিন্ন গুরুত্বপূর্ণ ব্যবহারিক প্রয়োগ আছে, যথা ইলেকট্রনিক্‌স্ যন্ত্রপাতি নির্মাণে, এরোপ্লেন ও মহাকাশযানে উচ্চ তাপসহ ধাতুসংকর হিসাবে, কম্পিউটারের স্মৃতি-সংরক্ষণ অংশ নির্মাণে ও অতি শক্তিশালী তড়িৎ-চুম্বক নির্মাণকার্যে ব্যবহৃত অতি-পরিবাহী পদার্থ হিসাবে।

অঞ্চল-ভিত্তিক গলন (Zone Melting) : যেহেতু বিশুদ্ধ পদার্থ AC রেখা বরাবর কেলাসিত হয়, অতএব ইদানীংকালে এই নীতির ভিত্তিতে কঠিন পদার্থের একটি অভিনব বিশুদ্ধীকরণ প্রক্রিয়া উদ্ভাবিত হইয়াছে। কঠিন পদার্থটিকে একটি নলের মধ্যে লইয়া এমনভাবে গলানো হয় যাহাতে উহার কেবলমাত্র একটি পাতলা স্তর বিগলিত হয় এবং এ গলিত স্তরটিকে এক প্রান্ত হইতে অপর প্রান্ত পর্যন্ত একই দিকে চলাচল করানো হয়। এইভাবে কয়েকবার চলাচল করাইবার ফলে পদার্থটির যে প্রান্তটি সর্বশেষে বিগলিত হয়, সমগ্র অবিশুদ্ধি সেই প্রান্তে আসিয়া সঞ্চিত হইয়া থাকে। এইরূপ অঞ্চলভিত্তিক পরিশোধন প্রক্রিয়া এত কার্যকরী যে ইহার সাহায্যে এমন বিশুদ্ধ জার্মেনিয়াম ধাতু, যাহা electronics এ খুবই প্রয়োজনীয়, প্রস্তুত করা সম্ভব হইয়াছে, যাহাতে অবিশুদ্ধির পরিমাণ দশ কোটি ভাগের এক ভাগেরও কম।

প্রশ্নমালা

1. নিম্নোক্ত পদার্থ দুইটির উপর তাপের প্রভাব আলোচনা কর : (ক) ক্যালসিয়াম কার্বনেট ও (খ) সোডিয়াম বাইকার্বনেট।

2. নিম্নোক্ত পদার্থগুলিকে ক্রমশঃ শীতল করিতে থাকিলে কিরূপ পরিবর্তন পরিলক্ষিত হইবে ?—(ক) সোডিয়াম ক্লোরাইডের লঘু জলীয় দ্রবণ ও (খ) সোডিয়াম ক্লোরাইডের গাঢ় জলীয় দ্রবণ।

3. বিভাজন (decomposition) ও বিয়োজনের (dissociation) পার্থক্য কি ? কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন-মাত্রা মুক্ত কার্বন ডাইঅক্সাইডের উপস্থিতিতে হ্রাস পায় কেন, তাহা ব্যাখ্যা কর।

4. উদাহরণ সহযোগে আলোচনা কর : (i) হিম-ক্রান্তীয় মিশ্রণ (ii) ক্রান্তীয় মিশ্রণ, (iii) হিম-মিশ্রণ ও (iv) বিয়োজন চাপ।

5. একটি শোষক-আধারে (Desiccator) কিছু পরিমাণ তুঁতে রাখিলে ঐ আধারের সহিত সংযুক্ত চাপ-পরিমাপক যন্ত্রে কিরূপ পরিবর্তন লক্ষিত হইবে ? এই পরিবর্তনের কারণ ব্যাখ্যা কর।

6. দশা সূত্র লিখ ও আলোচনা কর এবং নিম্নোক্ত সিস্টেমসমূহের ক্ষেত্রে এই সূত্রটি প্রয়োগ কর : (ক) বরফ-জল-বাষ্প, (খ) হিম-মিশ্রণ, (গ) $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$, (ঘ) সালফারের বিভিন্ন বহুরূপ। একাধিক কঠিন দশাবিশিষ্ট এক-অবয়বী সিস্টেমের ক্ষেত্রে এই সূত্রটি প্রয়োগ কর।

7. দ্বি-অবয়বী সিস্টেমে তরল ও কঠিন দশার পারস্পরিক সাম্যাবস্থা আলোচনা কর এবং উহার ব্যবহারিক প্রয়োগ উল্লেখ কর।

তৃতীয় বিভাগ

তড়িৎরসায়ন ও আয়নীয় সাম্যাবস্থা

"The very mightiest among the Chemical forces are of electric origin"

—Helmholtz (1881)

ষষ্ঠদশ অধ্যায়

তড়িৎবিয়োজন ও পরিবহন

(Electrolytic Dissociation and Conduction)

তড়িৎবিশ্লেষ্য ও অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ (Electrolytes and Non-electrolytes) : বিশুদ্ধ জল অতি স্বল্প মাত্রায় তড়িৎ-পরিবাহী ; উহাতে শর্করা (চিনি) দ্রবীভূত করিলে তড়িৎ-পরিবাহিতা কিছুমাত্রও বৃদ্ধি পায় না। শর্করা, ইউরিয়া, ইত্যাদি যে-সকল পদার্থ তড়িৎ-পরিবহনে অক্ষম, তাহাদের **অ-তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ** (non-electrolyte) বলা হয়।

পক্ষান্তরে, অ্যাসিড, ক্ষার ও লবণের জলীয় দ্রবণ যথেষ্ট মাত্রায় তড়িৎ-পরিবাহী ; ইহাদের **তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ** (electrolyte) বলা হয়। এই সকল ক্ষেত্রে জলের উপস্থিতি অবশ্য-প্রয়োজনীয় নহে, কারণ উল্লিখিত অনেক পদার্থই বিগলিত অবস্থায়, অথবা অ-জলীয় দ্রবণেও তড়িৎ-পরিবহনে সক্ষম। উপরন্তু ইহাও লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, তীব্র অ্যাসিড, তীব্র ক্ষার ও লবণের তুলনায় মৃদু জৈব অ্যাসিড ও জৈব ক্ষারের তড়িৎ-পরিবহন ক্ষমতা অনেক কম ; এই কারণে পূর্বোক্ত পদার্থগুলিকে **তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ** (strong electrolytes) ও শেষোক্ত পদার্থগুলিকে **মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ** (weak electrolytes) বলা হয়।

অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ	তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ	
	তীব্র	মৃদু
শর্করা ইউরিয়া অ্যালকোহল, ইত্যাদি	তীব্র অ্যাসিড তীব্র ক্ষার যাবতীয় লবণ (কয়েকটি Hg-লবণ ইহার ব্যতিক্রম)	কার্বনিক অ্যাসিড মৃদু অ্যাসিড (অধিকাংশ জৈব অ্যাসিড) ফেনল অ্যামোনিয়া মৃদু ক্ষার (অধিকাংশ জৈব ক্ষার) $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, ইত্যাদি ; জল

তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তড়িৎ-পরিবহন ক্ষমতা ধাতুর পরিবহন ক্ষমতা অপেক্ষা অনেক কম এবং উভয়ের মধ্যে একটি মূলগত পার্থক্য আছে। কোন ধাতুর

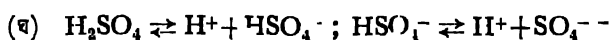
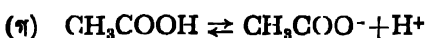
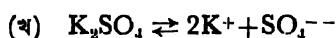
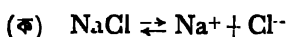
তারের মধ্য দিয়া তড়িৎ প্রবাহিত করিলে তাপীয় ক্রিয়া ব্যতীত অপর কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না; কিন্তু অ্যাসিড, ক্ষার বা লবণের দ্রবণের মধ্য দিয়া তড়িৎ প্রবাহিত করিলে তড়িৎদ্বারে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিয়া থাকে; এবং, এইরূপ রাসায়নিক বিক্রিয়াকে **তড়িৎবিশ্লেষণ** (electrolys's) বলা হয়। ধাতু ও তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তড়িৎ-বহনের ইহাই পরীক্ষাগত মূল পার্থক্য। তত্ত্বীয় প্রভেদ এই যে, প্রথমোক্ত ক্ষেত্রে ইলেকট্রনের মাধ্যমে তড়িৎ প্রবাহিত হইয়া থাকে, কিন্তু দ্বিতীয় ক্ষেত্রে আয়নের মাধ্যমে তড়িৎ চলাচল করে, অর্থাৎ এই ক্ষেত্রে তড়িৎপ্রবাহকালে অণুপরমাণুগত জড় পদার্থের স্থানচ্যুতি ঘটে।

তড়িৎ-বিয়োজন (Electrolytic Dissociation) : আয়নীয় তত্ত্ব উদ্ভাবনের পূর্বে তড়িৎচালনা ও বিশ্লেষণ দ্বিমেরুবিশিষ্ট অণুর লাইনমাফিক বিন্যাস ও ক্রমান্বয়ে সঙ্গীবদলের ফল,— লিথুনিয়ান বিজ্ঞানী গ্রথাসের (Grotthus, 1806) এই তত্ত্বটি বিজ্ঞানীদের সবিশেষ মনোযোগ আকর্ষণ করিতে সক্ষম হইয়াছিল। অবশ্য তড়িৎবিয়োজন তত্ত্ব উদ্ভাবনের কৃতিত্ব বিজ্ঞানী আরহেনিয়াসের (Arrhenius, 1881) প্রাপ্য, কারণ তিনিই সর্বপ্রথম তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের পরাবর্তভাবে বিয়োজনের ফলে আয়নের উৎপত্তির ধারণা প্রকাশ করেন। নিম্নে কয়েকটি পদার্থের ক্ষেত্রে আরহেনিয়াস-প্রস্তাবিত বিয়োজন প্রক্রিয়া দেখানো হইল :

(ক) $NaCl \rightleftharpoons Na^{+} + Cl^{-}$

(খ) $K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^{+} + SO_4^{--}$

(গ) $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^{-} + H^{+}$

(ঘ) $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^{+} + HSO_4^{-}$; $HSO_4^{-} \rightleftharpoons H^{+} + SO_4^{--}$

আরহেনিয়াস-তত্ত্বের একটি অনুমান অবশ্য পরবর্তীকালে নিতান্তই ভুল বলিয়া প্রমাণিত হইয়াছে; এই তত্ত্বে ধরিয়া লওয়া হইয়াছিল যে, তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থও মাত্র আংশিকভাবে আয়নে বিয়োজিত হয় এবং দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধি করিলে বিয়োজন-মাত্রাও তদনুযায়ী বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। আধুনিক মতবাদ অনুযায়ী (পৃঃ ৩৬২ দ্রষ্টব্য) তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থসমূহ যে-কোন লঘুতার ক্ষেত্রেই প্রায় সম্পূর্ণ মাত্রায় ($\approx 100\%$) আয়নায়িত অবস্থায় থাকে।

তড়িৎবিয়োজন তত্ত্বের স্বপক্ষে সাক্ষ্যপ্রমাণ (Evidence in Favour of the Theory of Electrolytic Dissociation) : আরহেনিয়াস-তত্ত্ব উদ্ভাবনের প্রাথমিক পর্যায়ে উহাকে অনেক বিরুদ্ধ সমালোচনার সম্মুখীন হইতে হইয়াছিল। অনেক বিজ্ঞানী এইরূপ যুক্তি দেখান যে, সোডিয়াম যেহেতু অত্যন্ত সক্রিয় ধাতু, অতএব, Na^{+} আয়নের পক্ষে জলে স্বাধীন, মুক্ত অবস্থায় থাকা সম্ভব নহে।

আজ অবশ্য আমরা জানি যে, সোডিয়াম পরমাণুর সক্রিয়তার মূল কারণ হইল উহার সর্ব-বহিঃস্থ কক্ষপথের নিঃসঙ্গ ইলেকট্রনটি, এবং Na^+ আয়নে এই ইলেকট্রনটির অনুপস্থিতির জন্যই উহা নিষ্ক্রিয় হইয়া থাকে (অষ্টবিংশ অধ্যায়)। আয়নীয় তত্ত্বের স্বপক্ষে কয়েকটি যুক্তি নিম্নে আলোচিত হইল।

(ক) এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে দেখা গিয়াছে যে, তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ, যথা সাধারণ লবণের কঠিন কেলাস NaCl অণু দ্বারা গঠিত নহে ; প্রকৃতপক্ষে, NaCl-অণুর কোন প্রকার অস্তিত্বই নাই (পৃঃ ৩৬২ দ্রষ্টব্য)। এইরূপ কেলাস Na^+ ও Cl^- আয়নের সমবায়ে গঠিত, এবং জলে দ্রবীভূত করিলে কেলাসটি উহার সংগঠক আয়নসমূহে বিভক্ত হইয়া পড়ে, কারণ আয়নসমূহের জল-সংযোজন শক্তি (hydration energy) কেলাসটির কাঠামোর গঠন শক্তি (lattice energy) অপেক্ষা অধিক। উপরন্তু, জলের তড়িৎ-মাধ্যম ধ্রুবক (dielectric constant) যথেষ্ট বেশী হওয়ার ফলে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের পারস্পরিক আকর্ষণ হ্রাস পাইয়া উল্লিখিত প্রক্রিয়াটি আরও ত্বরান্বিত হয়।

(খ) কোন নলে ধাতব আয়োডাইড লবণের দ্রবণ লইয়া উহাকে অতি দ্রুতবেগে আবর্তিত করিলে নলের দূরতম প্রান্তটি ঋণাত্মক তড়িৎবিশিষ্ট হইয়া পড়ে, কারণ আয়োডাইড আয়ন অপেক্ষাকৃত অধিক ভারী হওয়ার ফলে উহাদের থিতানোর হারও অধিক (Fig. 88) হইয়া থাকে।

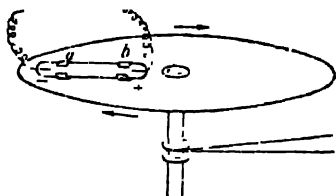



Fig 88—আয়োডাইড আয়নের আবর্তন-জনিত থিতানো

(গ) আয়নীয় তত্ত্বের পরিপ্রেক্ষিতে বহুপ্রকার তথ্য সহজেই বোধগম্য হয়। ইহার দুইটি প্রকৃষ্ট উদাহরণ হইল :

(i) লঘু জলীয় দ্রবণে যে কোন তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের প্রশমন-তাপ (heat of neutralisation) সকল ক্ষেত্রেই সমান (১৬৮ পৃষ্ঠা) হয়।

(ii) যে-কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের অভিস্রাবীয় চাপ (osmotic pressure) ও তৎসম্পর্কিত অন্যান্য সহগামী (colligative) ধর্মের মান অস্বাভাবিক বেশী (২৯১ পৃষ্ঠা) হয়।

(ঘ) দ্রাব্যতা-গুণফল তত্ত্ব, অসওয়াল্ডের লঘুতা সূত্র, কোলরাউশ্ সূত্র, ডিবাই-হিউকেল সমীকরণ ও অন্যান্য বহু তত্ত্ব ও সূত্র সরাসরি তড়িৎবিয়োজন তত্ত্বের উপর প্রতিষ্ঠিত এবং ইহাদের সাহায্যে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের যাবতীয় ধর্ম যথেষ্ট সন্তোষজনকভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে।

সুতরাং আয়নীয় বিয়োজনের সামান্য ধারণাটি ইহার পরিবর্দ্ধিত ও পরিমার্জিত-রূপে তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের ক্ষেত্রে চিন্তাধারা ও পরীক্ষা-নিরীক্ষার মধ্যে পূর্ণ সঙ্গতি আনিয়াছে এবং এই তত্ত্বটি সার্বজনীন স্বীকৃতি লাভ করিয়াছে মনে করা যাইতে পারে।

তড়িৎবিয়োজন ও গ্যাসীয় বিয়োজনের পারস্পরিক তুলনা

(Comparison of Electrolytic Dissociation with Gaseous Dissociation):

তড়িৎ এবং গ্যাসীয় বিয়োজনের (৫৬ পৃষ্ঠা) সাদৃশ্য ও পার্থক্য নিম্নে প্রদত্ত হইল :—

গ্যাসীয় বিয়োজন	তড়িৎ-বিয়োজন
1 পরাবর্তী প্রকৃতির	1. পরাবর্তী প্রকৃতির
2. আপাত আণবিক ওজন কম	2. আপাত আণবিক ওজন কম
3 নিস্তড়িৎ অণু উৎপন্ন হয়	3 আধানযুক্ত আয়ন উৎপন্ন হয়
4 উৎপন্নকগুলিকে সহজে পৃথক করা যায়	4 আয়নগুলি পৃথক করা প্রায় অসম্ভব
5 মাধ্যমের প্রয়োজন হয়না	5. সাধারণতঃ মাধ্যম প্রয়োজন হয়, বিগলনের ক্ষেত্রে তরল নিজেই নিজের মাধ্যম হয়

ফ্যারাডের তড়িৎবিশ্লেষণ সূত্র (Faraday's Laws of Electrolysis) : তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের মধ্য দিয়া তড়িৎ চালনার ফলাফল সম্পর্কে ব্যাপক গবেষণার ফলে 1832 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ফ্যারাডে তড়িতের পরিমাণ ও তড়িৎদ্বারে সংঘটিত রাসায়নিক ক্রিয়ার সম্পর্ক নির্ধারণ করিতে সক্ষম হন। তিনি তাঁহার গবেষণার ফলাফল দুইটি সূত্রের আকারে প্রকাশ করেন, যাহা **ফ্যারাডের তড়িৎবিশ্লেষণ সূত্র** নামে পরিচিত, যথা—

প্রথম সূত্র—কোন নির্দিষ্ট তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে, যে-কোন তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থসমূহের পরিমাণ (w) সিস্টেমের মধ্য দিয়া প্রবাহিত তড়িতের পরিমাণ (Q) এর সমানুপাতিক ($w \propto Q \propto Ct$) হয়। [C=Current strength, t= Time]

দ্বিতীয় সূত্র—একই বর্তনীর অন্তর্ভুক্ত বিভিন্ন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে, বিভিন্ন তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থসমূহের পরিমাণ উহাদের রাসায়নিক তুল্যাংক, অর্থাৎ তুল্যাংক-ভারের সমানুপাতিক হইয়া থাকে।

সাধারণতঃ ফ্যারাডে সূত্রকে চরম সত্য বলিয়া ধারণা করা হয় (যদিও বহু ব্যতিক্রম লক্ষিত হয়) এবং ব্যতিক্রমগুলি জ্ঞাত বা অজ্ঞাত পার্শ্ব বিক্রিয়াজাত বলিয়া মনে করা হয়।

প্রথম সূত্রের ফলাফল : যেহেতু যে-কোন তড়িৎদ্বারে বিমুক্ত আয়নের পরিমাণ (w) প্রবাহিত তড়িতের পরিমাণের (অর্থাৎ, তড়িৎ-প্রবাহমাত্রা × সময়, অর্থাৎ, Ct) সমানুপাতিক, অতএব লেখা যাইতে পারে—

$$w = z\,Ct \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (16.1)$$

z হইল বিমুক্ত আয়নটির নিজস্ব বৈশিষ্ট্যসূচক একটি ধ্রুবকরাশি। C ও t-কে যথাক্রমে অ্যাম্পিয়ার ও সেকেণ্ড এককে প্রকাশ করিলে যে কোন আয়নের z ধ্রুবকটির

মানকে উহার **তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক** (electro-chemical equivalent) বলা হয়। সুতরাং স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, C=1 অ্যাম্পিয়ার ও $t=1$ সেকেণ্ড হইলে $w=z$ হইবে। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, কোনরূপ অবাঞ্ছনীয় পার্শ্ব-বিক্রিয়া না ঘটিলে এক অ্যাম্পিয়ার তড়িৎ-প্রবাহ এক সেকেণ্ডব্যাপী চালনা করিবার ফলে কোন নির্দিষ্ট পদার্থের যত গ্রাম ওজন-পরিমাণ কোন তড়িৎদ্বারে বিমুক্ত হয়, তাহাই হইল ঐ পদার্থটির তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক।

দ্বিতীয় সূত্রের ফলাফল ঃ প্রথম সূত্রের সহিত দ্বিতীয় সূত্রটির সমন্বয় করিলে তিনটি গুরুত্বপূর্ণ ফলাফল লক্ষ্য করা যায় : (i) প্রথমতঃ, রাসায়নিক বিভাজনের পরিমাণ যেহেতু রাসায়নিক তুল্যাংক (দ্বিতীয় সূত্র) ও তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক (16.1 নং সমীকরণ) উভয়ের সহিতই সমানুপাতিক, অতএব লেখা যাইতে পারে—

$$\frac{\text{A-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক } (z_A)}{\text{B-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক } (z_B)} = \frac{\text{A-এর রাসায়নিক তুল্যাংক}}{\text{B-এর রাসায়নিক তুল্যাংক}} \quad \dots \quad (16.2)$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{w_A}{w_B} = \frac{z_A}{z_B} = \frac{(\text{রাসায়নিক তুল্যাংক})_A}{(\text{রাসায়নিক তুল্যাংক})_B} \quad \dots \quad \dots \quad (16.3)$$

(ii) দ্বিতীয়তঃ, A চিহ্ন দ্বারা কোন মৌল বা যৌগ এবং B চিহ্ন দ্বারা হাইড্রোজেনকে বুঝানো হইলে 16.3 নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতভাবে লেখা যাইতে পারে—

$$z_A = z\,(\text{হাইড্রোজেন}) \times \text{A-র রাসায়নিক তুল্যাংক} \quad \dots \quad \dots \quad (16.4)$$

(iii) তৃতীয়তঃ, যেহেতু রাসায়নিক বিভাজনের পরিমাণ রাসায়নিক তুল্যাংকের সমানুপাতিক, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, তড়িৎবিশ্লেষণ দ্বারা এক গ্রাম-তুল্যাংক পরিমাণ যে-কোন মৌল বা যৌগ উৎপন্ন করিতে একই পরিমাণ তড়িৎ প্রয়োজন হইবে। এক গ্রাম-তুল্যাংক যে-কোন পদার্থ উৎপন্ন করিতে যে পরিমাণ তড়িৎ প্রয়োজন তাহাকে **এক ফ্যারাডে-পরিমাণ তড়িৎ** (one Faraday of electricity) বলা হয় ; ইহাকে F চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয় এবং ইহার মান 96,500 কুলম্ব্স্, অথবা 26.8 অ্যাম্পিয়ার ঘণ্টা।

যেহেতু এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ এক গ্রাম-তুল্যাংক পদার্থ উৎপন্ন করে, অতএব তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংকের সংজ্ঞা হইতে বুঝা যায় যে,

$$\text{তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক } (z) = \frac{\text{রাসায়নিক তুল্যাংক}}{\text{F}} = \frac{\text{রাসায়নিক তুল্যাংক}}{96{,}500} \quad (16.5)$$

তাত্ত্বিক ভিত্তিতে z-এর মান গণনা করিতে এই সমীকরণটি অত্যন্ত উপযোগী।

$$\text{সুতরাং, } z\,(\text{হাইড্রোজেন}) = 1/\text{F} = 1/96{,}500 \quad \dots \quad \dots \quad (16.6)$$

উদাহরণ 1. সিলভারের তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংকের মান 0·001118 হইলে অক্সিজেনের ক্ষেত্রে উহার মান কত হইবে (Ag=108) ?

$$\frac{O_2\text{-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক}}{Ag\text{-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক}} = \frac{O_2\text{-র রাসায়নিক তুল্যাংক}}{Ag\text{-র রাসায়নিক তুল্যাংক}} = \frac{8}{108} = 0.0741$$

অর্থাৎ, O_2-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক $= 0.001118 \times 0.0741 = 0.000828$।

উদাহরণ 2. তুঁতের জলীয় দ্রবণে 6.2 অ্যাম্পিয়ার মাত্রার তড়িৎ-প্রবাহ অর্ধ ঘণ্টা ধরিয়া চালনা করিলে কত ওজন-পরিমাণ কপার সঞ্চিত হইবে? ($Cu = 63.5$)।

H_2-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক $= 1/96{,}500 = 0.0000104$ (সমী: 16.6)

Cu-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক = রাসায়নিক তুল্যাংক × H_2-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক

$= 31.75 \times 0.0000104$

$\therefore\ w_{Cu} = z_{Cu}\ C.\ t = (31.75 \times 0.0000104) \times 6.2 \times (30 \times 60)$

$= 3.685$ গ্রাম।

উদাহরণ 3. কপার তড়িৎদ্বারযুক্ত কপার সালফেট দ্রবণ ও প্লাটিনাম তড়িৎদ্বারযুক্ত সিলভার নাইট্রেট দ্রবণপূর্ণ দুইটী কোষের মধ্য দিয়া একই মাত্রার তড়িৎ-প্রবাহ চালনা করা হইল। দ্বিতীয় কোষটিতে যে সময়ে প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রার 40 সি, সি, অক্সিজেন সঞ্চিত হইতেছে, সেই সময়ে অন্যান্য তড়িৎদ্বারসমূহের ওজনের হ্রাস বা বৃদ্ধি গণনা কর ($Ag = 108$, $Cu = 63.5$)।

16.3 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{z_1}{z_2} = \frac{(\text{রাসায়নিক তুল্যাংক})_1}{(\text{রাসায়নিক তুল্যাংক})_2},\ \text{অর্থাৎ},\ w_1 = w_2 \times \frac{(\text{রাসায়নিক তুল্যাংক})_1}{(\text{রাসায়নিক তুল্যাংক})_2}$$

যেহেতু 22.4 লিটার অক্সিজেনের ওজন 1 মোল, অর্থাৎ 32 গ্রাম, অতএব 40 সি,সি, অক্সিজেনের ওজন $= (32 \times 40) / 22{,}400 = 0.0571$ গ্রাম।

$\therefore$ উৎপন্ন সিলভারের ওজন $= 0.0571 \times (108/8) = 0.778$ গ্রাম।

$\therefore$ উৎপন্ন কপারের ওজন $= 0.0571 \times (31.75/8) = 0.228$ গ্রাম।

$\therefore$ দ্রবীভূত কপারের ওজন = উৎপন্ন কপারের ওজন = 0.228 গ্রাম।

উদাহরণ 4. প্রতি সেকেণ্ডে 1 সি,সি, হাইড্রোজেন গ্যাস উৎপন্ন করিতে আনুমানিক কত মাত্রার তড়িৎপ্রবাহ প্রয়োজন?

এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ (অর্থাৎ, 26.8 অ্যাম্পিয়ার-ঘণ্টা) দ্বারা এক গ্রাম-তুল্যাংক হাইড্রোজেন (অর্থাৎ, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় $\frac{1}{2} \times 22.4 = 11.2$ লিটার) উৎপন্ন হয়। সুতরাং সাধারণ তাপমাত্রার প্রতি লিটার গ্যাসের জন্য আনুমানিক 2 অ্যাম্পিয়ার-ঘণ্টা তড়িৎ প্রয়োজন। এখন, প্রতি সেকেণ্ডে 1 সি, সি,-র অর্থ প্রতি ঘণ্টায় 3.6 লিটার, অতএব, প্রতি সেকেণ্ডে 1 সি, সি, হাইড্রোজেন গ্যাস উৎপন্ন করিতে হইলে মোটামুটিভাবে $3.6 \times 2 = 7.2$ অ্যাম্পিয়ার তড়িৎপ্রবাহ প্রয়োজন হইবে।

ফ্যারাডে সূত্রের তাৎপর্য (Significance of Faraday's Laws) : ফ্যারাডে সূত্রের সর্বাধিক লক্ষণীয় বৈশিষ্ট্য এই যে, তড়িৎবিশ্লেষণের পরিমাণ কেবলমাত্র তড়িতের পরিমাণের উপর নির্ভরশীল ; সুতরাং, পাত্র বা তড়িৎদ্বারের আকার, তাপমাত্রা, চাপ, বিভবপ্রভেদ, তড়িৎ-প্রবাহমাত্রা অথবা অন্য কোন বিষয় না জানিলেও চলে, কেবল উৎপন্ন পদার্থের রাসায়নিক তুল্যাংক ও কত পরিমাণ

তড়িৎ চালনা করা হইয়াছে তাহা জানাই যথেষ্ট। পরবর্তী জ্ঞানের আলোকে সমীকরণটির এই চমৎকারিত্ব অতি সহজেই বোধগম্য হয়। যথা—এক গ্রাম-তুল্যাংক পরিমাণ যে-কোন একযোজী মোলে N (অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা)-সংখ্যক পরমাণু থাকে এবং যে-কোন একযোজী আয়নের আধান ইলেকট্রনের আধান, e-এর সমান। সুতরাং, যেহেতু এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ চালিত করিলে যে-কোন পদার্থের এক গ্রাম-তুল্যাংক উৎপন্ন হয়, অতএব —

$$F = N \times e \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (16.7)$$

যেহেতু e-এর মানকে একক আধান (unit charge) বলা হয়, অতএব, 1 ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িতে একক আধানের সংখ্যা এক মোল পদার্থের অণু-সংখ্যার সমান। এই কারণে এক ফ্যারাডেকে (F) **এক মোল তড়িৎ** বলা যাইতে পারে।

তড়িৎ-প্রবাহের কার্যকারিতা (Current Efficiency) **:** কোন তড়িৎ-বিশ্লেষণ পদ্ধতিতে প্রকৃত উৎপাদনমাত্রা ও ফ্যারাডে সূত্রের ভিত্তিতে গণনাকৃত উৎপাদন-মাত্রার অনুপাতকে **তড়িৎপ্রবাহের কার্যকরী অংশ বা কার্যক্ষমতা** (Efficiency) বলা হয়। বিভিন্ন প্রয়োগপদ্ধতিতে নানাপ্রকার অবাঞ্ছিত পার্শ্ব বিক্রিয়ার জন্য তড়িৎপ্রবাহের কার্যকরী অংশের মান তাত্ত্বিক মান হইতে কম হয়; যেমন — তড়িৎ বিশ্লেষণ দ্বারা ধাতব কপারের বিশুদ্ধীকরণ প্রক্রিয়ায় উহার মান শতকরা প্রায় 92 ভাগ, কিন্তু ক্ষার-ক্লোরিন কোষের ক্ষেত্রে উহার মান শতকরা 50 হইতে 100 ভাগ পর্যন্ত হইতে পারে।

আপেক্ষিক পরিবাহিতা (Specific Conductivity) **:** বিভিন্ন পদার্থের বৈদ্যুতিক রোধের পারস্পরিক তুলনার উদ্দেশ্যে আপেক্ষিক রোধ সংক্রান্ত ধারণার উদ্ভব ঘটিয়াছে। কোন একক ঘনকের (unit cube) বিপরীত তলদ্বয়ের মধ্যে বৈদ্যুতিক রোধ (R)-এর মানকে ঘনকটির উপাদানের আপেক্ষিক রোধ (specific resistance) বলা হয়। রোধের অন্যোন্যককে বলে পরিবাহিতা; সুতরাং, আপেক্ষিক রোধের (ρ) অন্যোন্যককে বলা হয় আপেক্ষিক পরিবাহিতা (specific conductance, $\kappa = 1/\rho$)। এই গ্রন্থে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতাকে κ (কাপ্পা) চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হইয়াছে এবং ইহার 1 একক হইল প্রতি সে. মি./ওহম্, অর্থাৎ মোহ্/সে. মি (mho/cm) (উদাহরণ 5 দ্রষ্টব্য)। mho হইল ohm-এর উল্টা বানান।

উদাহরণ 5. 1.5 সে. মি. ^{2} প্রস্থচ্ছেদযুক্ত ও 0.72 সে. মি. পারস্পরিক দূরত্বে রক্ষিত দুইটি তড়িৎ দ্বারের মধ্যে দশমাংশ-নর্মাল সোডিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণ রাখিলে দেখা যায়, উহার বৈদ্যুতিক রোধ 52.4 ওহম। দ্রবণটির আপেক্ষিক পরিবাহিতা গণনা কর।

পরিবাহীর আকার ও উহার বৈদ্যুতিক রোধের সম্পর্ক নিম্নরূপ (পদার্থবিদ্যার পুস্তক দ্রষ্টব্য) :

$$\text{রোধ} = \text{আপেক্ষিক রোধ} \times \frac{\text{দৈর্ঘ্য}}{\text{ক্ষেত্রফল}} \quad \ldots \quad \ldots \quad (16.8)$$

সমীকরণে প্রদত্ত মান বসাইলে আমরা পাই : $52.4 = \text{আপেক্ষিক রোধ} \times \frac{0.72}{1.5 \times 1.5}$

$$\text{অর্থাৎ, আপেক্ষিক রোধ} = \frac{52.4 \times 1.5 \times 1.5}{0.72} \text{ ওহম-সে. মি } (\Omega\text{-cm})$$

অর্থাৎ, আপেক্ষিক পরিবাহিতা, $k = 1/\text{আপেক্ষিক রোধ} = 0.0061$ মোহ/সে. মি. $(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$

তুল্যাংক পরিবাহিতা (Equivalent Conductivity) : বিভিন্ন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের পরিবাহিতার পারস্পরিক তুলনার উদ্দেশ্যে উহাদের আপেক্ষিক পরিবাহিতার বদলে তুল্যাংক পরিবাহিতা ব্যবহার করা হয় ; ইহার সংজ্ঞা নিম্নরূপ :

কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটির দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) এবং দ্রবণটির যত আয়তনে (Vcc) এক গ্রাম-তুল্যাংক পরিমাণ তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ দ্রবীভূত আছে — ইহাদের গুণফলকে ঐ দ্রবণটির **তুল্যাংক পরিবাহিতা** বলা হয়।

$$\text{অতএব, তুল্যাংক পরিবাহিতা, } \Lambda = \kappa V = \frac{\kappa \times 1000}{c} \quad \ldots \quad (16.9)$$

এই সমীকরণে κ হইল c গাঢ়ত্ববিশিষ্ট (c গ্রাম-তুল্যাংক প্রতি লিটারে) দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা। এই সমীকরণটি অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং গাণিতিক সমস্যা সমাধানে যথেষ্ট উপযোগী।

তুল্যাংক পরিবাহিতার বিকল্প সংজ্ঞা : এক গ্রাম-তুল্যাংক পরিমাণ কোন নির্দিষ্ট তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ যে দ্রবণে দ্রবীভূত অবস্থায় আছে, তাহাকে এক সে. মি. দূরবর্তী দুইটি সমতলীয় সমান্তরাল তড়িৎদ্বারের মধ্যে রাখিলে দ্রবণটির পরিবাহিতার মানকে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটির তুল্যাংক পরিবাহিতা বলে। অবশ্য খুব বড় দুইটি তড়িৎদ্বার কল্পনা করা প্রয়োজন এবং সেই অবস্থায় এই দুইটি সংজ্ঞা যে অভিন্ন তাহা সহজেই উপলব্ধি হয়।

মোলার পরিবাহিতা : আজকাল গ্রাম-তুল্যাংকের বদলে সংকেত ওজন কিম্বা মোল ব্যবহারের দিকে ঝোঁক বেশী, সুতরাং উপরোক্ত সংজ্ঞায় ও সমীকরণে (সমী 16. 9) গ্রাম-তুল্যাংকের বদলে মোল পরিমাণ ([illegible] সংকেত-ওজন) ব্যবহার করা হয় ও তাহার ফলে মোলার পরিবাহিতা (μ) পাওয়া যায়। যে সকল তড়িৎবিশ্লেষ্যের তুল্যাংক ওজন ও সংকেত ওজন সমান, তাহাদের মোলার পরিবাহিতা ও তুল্যাংক পরিবাহিতার মান এক।

উদাহরণ 6. পটাশিয়াম ক্লোরাইডের দশমাংশ নর্মাল দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0.01119 মো/.স. মি.। তুল্যাংক পরিবাহিতা গণনা কর এবং উহার একক লিখ।

$$\Lambda=\frac{k\times1000}{c}=\frac{0.01119\times1000}{0.1}=111.9\ \frac{\text{মো.}\times\text{বর্গ সে. মি.}}{\text{গ্রাম-তুল্যাংক}}\text{।}$$

আয়নের আপেক্ষিক গতিবেগ (Relative Speeds of Ions) **:** যে-কোন পদার্থের তড়িৎ বিশ্লেষণকালে তড়িৎদ্বার দুইটিতে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়ন অবশ্যই তুল্যাংক অনুপাতে বিমুক্ত হইয়া থাকে, কিন্তু ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নসমূহ মোট তড়িতের যে ভগ্নাংশ পরিবহন করে তাহা পরস্পর সমান না-ও হইতে পারে, কারণ উহাদের গতিবেগ বিভিন্ন। বিজ্ঞানী হিটর্ফ (Hittorf, 1853-59) এই বিষয়ে ব্যাপক গবেষণা করেন এবং এইরূপ পরীক্ষালব্ধ ফলাফল নিয়ে আলোচনা করা হইল।

```
ANODE                                                CATHODE
  +                                                     −
I   |      + + + + +  :  + + + + +  :  + + + + +           |
    |      − − − − −  :  − − − − −  :  − − − − −           |
II  |            + +  :  + + + + +  :  + + + + + + + +     |
    |      − − − − −  :  − − − − −  :  − − − − −           |
III |          + + +  :  + + + + +  :  + + + + + + +       |
    |  − − − − − − −  :  − − − − −  :  − − −               |
VI  |              +  :  + + + + +  :  +  + + + + + + + +  |
   − − − − − − − −    :  − − − − −  :  − − −
```

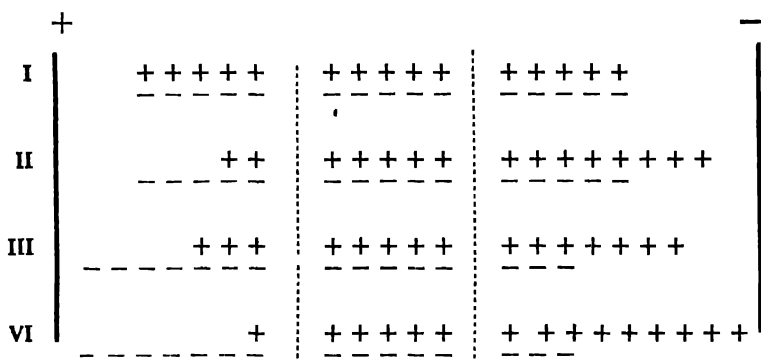



Fig. 89—আয়ন সমূহের স্থানান্তর

চিত্রে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নকে (ক্যাটায়ন ও অ্যানায়ন) যথাক্রমে (+) ও (−) চিহ্ন দ্বারা নির্দেশ করা হইয়াছে। তড়িৎবিশ্লেষণের পূর্বেকার অবস্থায় (I) দ্রবণটিতে অবশ্যই সমসংখ্যক ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়ন থাকে এবং দ্রবণের যে-কোন অংশে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের সংখ্যা সমান। আলোচনার সুবিধার্থে দ্রবণটিকে দুইটি কাল্পনিক বিভেদ-তল (সরু রেখা) দ্বারা তিনটি অংশে বিভক্ত করা হইয়াছে—ক্যাথোড অংশ, মধ্যবর্তী অংশ ও অ্যানোড অংশ। চিত্রে এই প্রতিটি অংশের প্রত্যেকটিতে 5টি ধনাত্মক ও 5টি ঋণাত্মক আয়ন, অর্থাৎ মোট 5টি বিয়োজিত অণুর উপস্থিতি দেখানো হইয়াছে।

ধরা যাক, দ্রবণটির মধ্য দিয়া তড়িৎ চালনাকালে কেবল ধনাত্মক আয়নসমূহই গতিশীল হয়, ঋণাত্মক আয়নসমূহ নহে, এবং ধরা যাক, তড়িৎপ্রবাহ এতক্ষণ ধরিয়া চালনা করা হইল, যাহাতে প্রত্যেকটি ক্যাটায়ন মাত্র তিন ধাপ সম্মুখে অগ্রসর

হয়, অর্থাৎ প্রতিটি বিভেদ-তলের মধ্য দিয়া মাত্র তিনটি ক্যাটায়ন নিক্রান্ত হয় ; এই অবস্থা 89-II নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। যেহেতু দ্রবণের প্রতিটি অংশকে নিস্তড়িৎ হইতে হইবে, অতএব শুধু যে ক্যাথোডে তিনটি ক্যাটায়ন আধানমুক্ত (dis-charged)হইবে তাহা নহে, অ্যানোড অংশে যে তিনটি অ্যানায়ন সঙ্গীবিহীন অবস্থায় পড়িয়া থাকিবে তাহারাও অ্যানোডে আধানমুক্ত হইবে। সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, অ্যানায়নগুলি গতিশীল না হইলেও ক্যাথোডে ক্যাটায়নের ন্যায় অ্যানোডেও অ্যানায়নসমূহ অবশ্যই আধানমুক্ত হইবে। উপরন্তু লক্ষ্য করিতে হইবে যে, ক্যাথোড অংশে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটির গাঢ়ত্বের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে নাই, কেবলমাত্র অ্যানোড অংশে গাঢ়ত্বের কিছুটা হ্রাস ঘটিয়াছে।

এখন, মনে করা যাক, দুই প্রকার আয়নই সমবেগে গতিশীল হয় ; এই ক্ষেত্রে, যে সময়ে, ধরা যাক, দুইটি অ্যানায়ন অ্যানোডের প্রতি চালিত হইয়া বিভেদ-তল অতিক্রম করে সেই সময়ে দুইটি ক্যাটায়নও উহার বিপরীত দিকে ক্যাথোডের প্রতি অগ্রসর হইবে। এই অবস্থা 89-III নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই ক্ষেত্রে প্রতিটি তড়িৎদ্বারের নিকটবর্তী অঞ্চলে গাঢ়ত্ব সম-মাত্রায় হ্রাস পাইয়া থাকে, এবং প্রতিটি তড়িৎদ্বারে বিমুক্ত আয়নের সংখ্যা পরস্পর সমান এবং ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের গতিবেগের যোগফলের সহিত সমানুপাতিক।

এখন, ধরা যাক, ক্যাটায়নগুলির গতিবেগ অ্যানায়নের গতিবেগের দ্বিগুণ। এই ক্ষেত্রে, যে সময়ে দুইটি অ্যানায়ন বিভেদতল অতিক্রম করিয়া অ্যানোডের প্রতি চালিত হইবে, সেই সময়ে চারটি ক্যাটায়ন উহার বিপরীতদিকে অগ্রসর হইবে। এই অবস্থা 89-IV নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, প্রতিটি তড়িৎদ্বারে সমসংখ্যক আয়ন বিমুক্ত হইতেছে এবং উহা ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের গতিবেগের যোগফলের সমানুপাতিক; কিন্তু অ্যানোডের চতুষ্পার্শে গাঢ়ত্ব হ্রাসের মান ক্যাথোডের নিকটবর্তী অঞ্চলে গাঢ়ত্ব হ্রাসের দ্বিগুণ।

উপরোক্ত আলোচনা হইতে আমরা নিম্নলিখিত সিদ্ধান্তে উপনীত হই :

(ক) তড়িৎবিশ্লেষণকালে বিভিন্ন তড়িৎদ্বারে বিমুক্ত আয়নের পরিমাণ পরস্পর তুল্যাংক অনুপাতে থাকে, এবং উহা আয়নগুলির আপেক্ষিক গতিবেগের উপর কিছুমাত্র নির্ভরশীল নহে, কিন্তু ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের গতিবেগের যোগফলের সমানুপাতিক।

(খ) কোন নির্দিষ্ট তড়িৎদ্বারের নিকটবর্তী অঞ্চলের গাঢ়ত্ব হ্রাসের মান

ঐ তড়িৎদ্বারের বিপরীত দিকে চলমান আয়নের গতিবেগের সমানুপাতিক, অর্থাৎ,

$$\frac{\text{ক্যাথোডের নিকটবর্তী অঞ্চলের গাঢ়ত্ব হ্রাস}}{\text{অ্যানোডের নিকটবর্তী অঞ্চলের গাঢ়ত্ব হ্রাস}} = \frac{\text{অ্যানায়নের গতিবেগ}}{\text{ক্যাটায়নের গতিবেগ}} = \frac{v}{u} \quad \ldots (16.10)$$

আর একটি লক্ষণীয় বিষয় এই যে, দ্রবণের মধ্যবর্তী অঞ্চলে গাঢ়ত্বের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না, কেবলমাত্র তড়িৎদ্বারদ্বয়ের নিকটবর্তী অঞ্চলে গাঢ়ত্ব পরিবর্তিত হইয়া থাকে।

পরিবহনাংক (Transport Numbers) **:** পূর্ববর্তী বিভাগে দেখানো হইয়াছে যে, ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের গতিবেগ অসমান হওয়ার দরুণ উহারা মোট তড়িৎ-প্রবাহের সমান ভগ্নাংশ বহন করে না। কোন নির্দিষ্ট ধরণের আয়ন মোট তড়িৎ-প্রবাহের যে ভগ্নাংশ বহন করে, তাহাকে ঐ আয়নের পরিবহনাংক (Transport Number) বলা হয়। স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, যে-কোন আয়নের পরিবহনাংক উহার গতিবেগের সমানুপাতিক। সুতরাং, ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের পরিবহনাংক ও গতিবেগ যদি যথাক্রমে t_+ ও t_- এবং u ও v হয়, তাহা হইলে $t_+ \propto u$; $t_- \propto v$; সুতরাং,

$$t_+ = \frac{u}{u+v} \qquad t_- = \frac{v}{u+v} \qquad (16.11)$$

$$t_+ + t_- = 1 \qquad \ldots \qquad (16.12)$$

পরিবহনাংক হইতে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের আপেক্ষিক গতিবেগের একটি মোটামুটি ধারণা করা যাইতে পারে ; তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে আয়ন দুইটির গতিবেগ পরস্পর সমান হইতে চেষ্টা করে। উপরোক্ত তালিকাটি হইতে দেখা যাইতেছে, HCl দ্রবণে ক্লোরাইড আয়ন অপেক্ষা হাইড্রোজেন আয়নের গতিবেগ এত বেশী যে হাইড্রোজেন আয়নগুলি তড়িৎপ্রবাহের চার-পঞ্চমাংশেরও বেশি তড়িৎ পরিবহন করে। অনুরূপভাবে, KOH দ্রবণে মোট তড়িৎপ্রবাহের প্রায় তিন-চতুর্থাংশ হাইড্রক্সিল আয়নসমূহের মাধ্যমে পরিবাহিত হয়।

তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ N/10 দ্রবণ	ক্যাটায়নের পরিবহনাংক, 18°C
HCl.	0 835
KOH	0 265
LiCl	0 313
KCl	0 495
$CuSO_4$	0.471
$AgNO_3$	0 373
CdI_2	0.710

পরিবহনাংকের পরীক্ষামূলক নির্ধারণ (Experimental Determination of Transport Numbers) **:** পরিবহনাংক নির্ধারণের দুইটি পদ্ধতি আছে—হিটর্ফ পদ্ধতি (Hittorf's Method) ও চলমান সীমারেখা পদ্ধতি (Moving

ব্যবহৃত যন্ত্রসজ্জার একটি নক্শা 91 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইতেছে। ইহা বস্তুতঃপক্ষে নিতান্তই সাধারণ হুইটস্টোন-ব্রিজ মাত্র যাহার উপরোক্ত রূপ সংশোধন করা

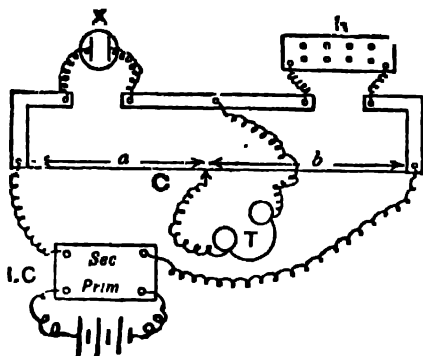



Fig. 91—দ্রবণের পরিবাহিতা নির্ধারণ

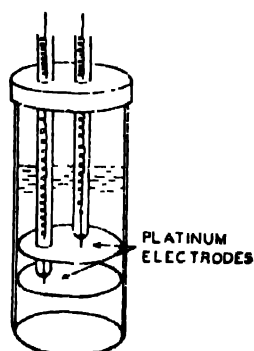



Fig. 92—পরিবাহিতা কোষ

হইয়াছে। বিশেষ ধরণের কোষে রক্ষিত তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণটিকে X চিহ্নিত স্থানে রাখা হয় এবং R চিহ্নিত স্থানে রাখা হয় একটি পরিবর্তনীয় রোধ। ক্ষুদ্র ব্যাটারী দ্বারা পরিচালিত একটি আবেশকুণ্ডলী হইতে প্রতি সেকেণ্ডে সাধারণতঃ 500 – 1000 চক্র (cycles per second) মাত্রার পরিবর্তী তড়িৎপ্রবাহ পাঠান হয়। একটি প্লাটিনাম তার-কে (*ab*) মিলিমিটারে অংশাঙ্কিত একটি স্কেল বরাবর টান-টানভাবে বিস্তৃত করা হয়। টেলিফোনের একটি প্রান্তকে দ্রবণ (X) ও প্রমাণ রোধের (R) মাঝামাঝি একটি স্ক্রু-র সহিত সংযুক্ত করা হয় এবং টেলিফোনের অপর প্রান্তটিকে প্লাটিনাম তারটির উপর অবাধে চলাচল করাইবার যান্ত্রিক ব্যবস্থা থাকে। অনেক সময়, আবেশকুণ্ডলী ও টেলিফোনের পারস্পরিক অবস্থানের অদলবদল করা হয়। বর্তনী সম্পূর্ণ করা হইলে টেলিফোনে এক বিশেষ প্রকার কন্‌কন্‌ শব্দ পাওয়া যায়। তখন প্লাটিনাম তারটির উপর টেলিফোনের সংযোগবিন্দুটি ধীরে ধীরে সরাইয়া অবশেষে এমন স্থানে আনা হয় যখন টেলিফোনের শব্দ সবচেয়ে কম হয়। এই অবস্থায় স্কেল হইতে a ও b দৈর্ঘ্যদ্বয়ের পরিমাপ করা হয় এবং নিম্নলিখিত সমীকরণ হইতে দ্রবণের রোধ, R, গণনা করা হয়ঃ

$$\frac{\text{দ্রবণের রোধ, R}}{\text{প্রমাণ রোধ, } R_x} = \frac{a}{b} \quad \ldots \quad \ldots \qquad (16.13)$$

দ্রবণের পরিবাহিতা যেহেতু তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে অতিদ্রুত বৃদ্ধি পায় (প্রতি ডিগ্রীর জন্য শতকরা প্রায় দুই ভাগ), অতএব কোষটিকে স্থির-তাপমাত্রার গাহে (Thermostat bath) রাখিতে হইবে। উপরন্তু, এই পরীক্ষাকালে দুই-বার-পাতিত জল (যাহাকে **পরিবাহিতা জল,** conductivity water বলা হয়) ব্যবহার করা প্রয়োজন।

পরিবাহিতা নির্ণয়ের এইরূপ পরীক্ষায় বহু বিভিন্ন ধরণের কোষ ব্যবহার করা হইয়া থাকে : 92 নং চিত্রে একটি সাধারণ কোষের নক্শা দেখানো হইয়াছে। এই কোষে চোঙ আকৃতির একটি পাত্রে তড়িৎদ্বার হিসাবে দুইটি প্লাটিনাম পাত ব্যবহার করা হয়। ইহার তড়িৎদ্বারদ্বয়ের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল যথেষ্ট বেশী এবং প্লাটিনিক ক্লোরাইড দ্রবণের তড়িৎবিশ্লেষণ দ্বারা উহাদের উপর প্লাটিনাম ব্ল্যাকের আস্তরণ দেওয়া হয়। কাঁচনলের মধ্য দিয়া প্রবিষ্ট দুইটি প্লাটিনাম তারের মাধ্যমে বৈদ্যুতিক সংযোগ করা হয় এবং অনেক ক্ষেত্রে তড়িৎদ্বার দুইটির পারস্পরিক দূরত্ব প্রয়োজনানুযায়ী পরিবর্তন করিবার ব্যবস্থা থাকে।

পরীক্ষার ফলাফল হইতে আপেক্ষিক পরিবাহিতা গণনা (Calculation of Specific Conductivity from Experimental Data) : তড়িৎদ্বারদ্বয়ের ক্ষেত্রফল ও উহাদের পারস্পরিক দূরত্ব জানা থাকিলে দ্রবণের রোধ, R-এর পরীক্ষামূলক মান হইতে উহার আপেক্ষিক পরিবাহিতা গণনা করা যাইতে পারে (5 নং উদাহরণ দ্রষ্টব্য)। কিন্তু সাধারণতঃ প্রত্যেক কোষের নিজস্ব কোষ-ধ্রুবক (cell constant) প্রথমে নির্ধারণ করা হয়, কারণ **কোষ-ধ্রুবক ও পরীক্ষাপ্রাপ্ত পরিবাহিতার গুণফলই হইল আপেক্ষিক পরিবাহিতা।**

আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) = পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা $(1/R) \times$ কোষ-ধ্রুবক (K) ... (16.14)

যদিও কোষ-ধ্রুবকের তাত্ত্বিক মান $= l/A$ (19 নং প্রশ্নমালা দ্রষ্টব্য) কিন্তু সাধারণতঃ ইহা প্রমাণমাত্রার কোন দ্রবণের (ধরা যাক, N/50 KCl দ্রবণের) পরিবাহিতা পরীক্ষামূলক পরিমাপ দ্বারা নির্ণয় করা হয়, কারণ বিজ্ঞানী কোহলরাউষ্ এই দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা পূর্বেই অতি নিখুঁতভাবে নির্ণয় করিয়াছেন ; 25°C তাপমাত্রায় $\kappa = 0.002768$ মো/সে. মি.।

N/50 KCl দ্রবণের পরীক্ষালব্ধ রোধ যদি R_1 হয়, তাহা হইলে 16.14 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই : কোষ-ধ্রুবক, $K = R_1 \times 0.002768$। এইভাবে কোষ-ধ্রুবকের মান জানিবার পর যে-কোন দ্রবণের পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা, 1/R (যেহেতু দ্রবণের রোধ হইল R ও পরিবাহিতা 1/R) হইতে উহার আপেক্ষিক পরিবাহিতা 16.14 নং সমীকরণের সাহায্যে সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

$$\therefore \kappa = K \times \frac{1}{R} = K \times \frac{b}{a} \times \frac{1}{R_x} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (16.15)$$

বিশেষ দ্রষ্টব্য :—16.14 নং সমীকরণ হইতে বুঝা যায় যে, কোষ-ধ্রুবকের মান যত কম হইবে, পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা তত বেশী হইবে। সুতরাং, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে এমন কোষ ব্যবহার করা প্রয়োজন যাহার কোষ-ধ্রুবকের মান অপেক্ষাকৃত কম।

দ্রবণের লঘুতার সহিত পরিবাহিতার পরিবর্তন (Variation of Conductivity with Dilution) : বিজ্ঞানী কোহলরাউষ্‌ কয়েকটি তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিভিন্ন মাত্রার লঘু দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা, κ ও তুল্যাংক পরিবাহিতা, Λ নির্ণয় করেন। তাঁহার পরীক্ষালব্ধ ফলাফল (18°C) নিয়ের তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে।

নর্মালিটি	আপেক্ষিক পরিবাহিতা, κ (18°C)			তুল্যাংক পরিবাহিতা, Λ		
	KCl	CH_3COONa	CH_3COOH	KCl	CH_3COONa	CH_3COOH
1.0	0 0982	0 0412	0 00132	98 2	41 2	1.32
0 5	0 05115	0 0247	0.001005	102 3	49 4	2 01
0 1	0 01119	0 00611	0 00024	111 9	61.1	2 30
0 01	0 001225	0 000702	0.000143	122 5	70 2	14.3
0 001	0 0001276	0 0000752	0 000041	127 6	75 2	41 0
0 0001	0 0000129	0 00000768	0.0000107	129.5	76.8	107.0

(i) আপেক্ষিক পরিবাহিতা : খুব বেশী গাঢ় নহে এইরূপ দ্রবণের ক্ষেত্রে মৃদু ও তীব্র উভয় প্রকার তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের **আপেক্ষিক পরিবাহিতা লঘুতার (Dilution) সহিত ক্রমশঃ হ্রাস পায়** (তালিকা দ্রষ্টব্য)। এই হ্রাসের প্রধান কারণ হইল প্রতি একক আয়তনে মোট আয়নের সংখ্যা হ্রাস। মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে অবশ্য লঘুতা বৃদ্ধি করিলে অধিক বিয়োজনহেতু মোট আয়ন সংখ্যা কিছুটা বৃদ্ধি পায় কিন্তু তাহা লঘুতার মাত্রার তুলনায় অনেক কম ; সুতরাং আপেক্ষিক পরিবাহিতা হ্রাস পায়। তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে অবশ্য বিয়োজন মাত্রা পরিবর্তনের প্রশ্ন উঠে না। আন্তঃ-আয়নীয় আকর্ষণ (পৃঃ ৩৭৮) হ্রাসের ফলে কিছু জটিলতা সৃষ্টি হয় এবং পরিবাহিতা বৃদ্ধি পাওয়ার ঝোঁক হয় ; কিন্তু এক্ষেত্রেও মোট ফলাফল হইল লঘুতার সহিত (with dilution) আপেক্ষিক পরিবাহিতার হ্রাস।

(ii) তুল্যাংক পরিবাহিতা : দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধি করা হইলে যদিও আপেক্ষিক পরিবাহিতা ক্রমশঃ হ্রাস পায়, কিন্তু পক্ষান্তরে তুল্যাংক পরিবাহিতা ক্রমশঃ বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় এবং অবশেষে কোন একটি স্থির মানে উপনীত হয় ; লঘুতা আরও বৃদ্ধি করিলে তুল্যাংক পরিবাহিতার মানের আর কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না (Fig. 93)। তুল্যাংক পরিবাহিতার এই চরম মানকে অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা (equivalent

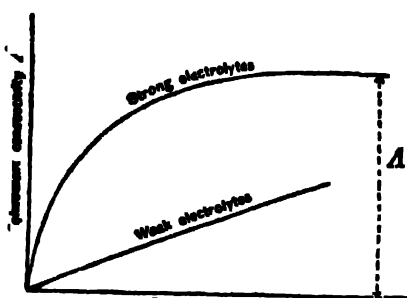



Fig. 93—লঘুতার সহিত তুল্যাংক পরিবাহিতার পরিবর্তন।

conductance at infinite dilution) বলা হয়; ইহার সংকেত Λ_0। তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে Λ_0 পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা যায় (পৃঃ ৩৬৫) কিন্তু মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে বিভিন্ন পরীক্ষাগত অসুবিধার জন্য এই মান পরীক্ষার দ্বারা নির্ণয় করা সম্ভব নহে এবং উহা সাধারণতঃ কোহলরাউষ্ সূত্র হইতে গণনা করা হয় (উদাহরণ 7 দ্রষ্টব্য)।

পরিবাহিতার মান হইতে বিয়োজন-মাত্রা গণনা (Degree of Dissociation from Conductivity Data): যে-কোন দ্রবণের পরিবাহিতা তিনটি বিষয়ের উপর নির্ভরশীল, যথা (i) আয়নের মোট সংখ্যা, (ii) আয়নের আধান বা যোজ্যতা ও (iii) আয়নের গতিবেগ। সুতরাং, কোন নির্দিষ্ট তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে, লঘুতার সহিত তুল্যাংক পরিবাহিতা পরিবর্তনের মূল কারণ হইল মোট আয়ন সংখ্যার পরিবর্তন, কারণ বিজ্ঞানী আরহেনিয়াস অনুমান করেন যে, লঘুতার সহিত আয়নের গতিবেগের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না। তুল্যাংক পরিবাহিতা যেহেতু মোট আয়ন-সংখ্যার সমানুপাতিক, এবং সম্পূর্ণ বিয়োজনের ক্ষেত্রে তুল্যাংক পরিবাহিতার মান Λ_0, অতএব লেখা যাইতে পারে:

আরহেনিয়াস সমীকরণ: $$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (16.16)$$

উল্লিখিত সমীকরণে, যে দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতার মান Λ তাহার ক্ষেত্রে দ্রবীভূত তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটির বিয়োজন-মাত্রার মান α। মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা, α গণনায় এই সমীকরণটি প্রায়:শই ব্যবহার করা হইয়া থাকে। অবশ্য, তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে এই সমীকরণটির ব্যবহার অর্থহীন (পরবর্তী অনুচ্ছেদ ও সপ্তদশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) এবং এই কারণে এই সকল ক্ষেত্রে 16.16 নং সমীকরণের ভিত্তিতে গণনাকৃত α-এর মানকে **পরিবাহিতা অনুপাত** (Conductance Ratio) নামে অভিহিত করাই যুক্তিসঙ্গত।

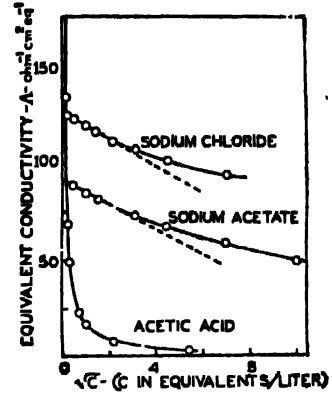
তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ (Strong Electrolytes): সোডিয়াম ক্লোরাইডের কেলাস Na^+ ও Cl^- আয়নের সুবিন্যস্ত সমবায়ে গঠিত (১০১ পৃষ্ঠা)। এইরূপ কেলাসকে জলের সংস্পর্শে আনিলে উহা জলে দ্রবীভূত হইয়া আয়ন উৎপন্ন করে। যে মূলখণ্ড-শক্তির প্রভাবে কেলাসের অভ্যন্তরে আয়নসমূহ পরস্পর দৃঢ়সংবদ্ধ থাকে আয়নসমূহের জল-সংযোজন শক্তি (hydration energy) তাহাব অধিক বলিয়াই এইরূপ ঘটে। উপরন্তু, জলের তড়িৎ মাধ্যম ধ্রুবক (dielectric constant) যথেষ্ট বেশী বলিয়া উহার প্রভাবে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নসমূহের পারস্পরিক আকর্ষণ বল যথেষ্ট হ্রাস পায়। সুতরাং, দ্রবণে কেবল Na^+ ও Cl^- আয়ন থাকে।

$\sqrt{c}$-র সহিত রিন্দুপাত করিলে একটি সরলরেখা পাওয়া যায় (94 নং চিত্র) এবং এই রেখাটি গাঢ়ত্ব-অক্ষকে যে বিন্দুতে ছেদ করে তাহাই হইল অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতার মান Λ_0। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, অতি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে, Λ ও c-র সম্পর্ক নিম্নরূপ :

$$\Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{c}, \quad \ldots \quad (16.18)$$

তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে Λ ও $\sqrt{c}$-র পারস্পরিক লেখটিকে শূন্য গাঢ়ত্ব পর্যন্ত প্রসারিত করিয়া পরীক্ষামূলক ভাবে Λ_0-র মান নির্ধারণ করা যায়। অবশ্য, মৃদু তড়িৎ-

Fig. 94—$\sqrt{c}$-র বিপরীতে Λ-র প্রসারণ

বিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে Λ_0-র মান এই ধরণের কোন প্রান্তিক চরম মানে উপনীত হয় না; অ্যাসেটিক অ্যাসিডের ক্ষেত্রে 94নং চিত্র হইতে ইহা স্পষ্ট বুঝা যায়। সুতরাং, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের Λ_0 পরীক্ষা দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা সম্ভব নহে, উহার মান কোহলরাউশ্‌ সূত্রের সাহায্যে পরোক্ষভাবে গণনা করা হয় (7 নং উদাহরণ দ্রষ্টব্য)।

আয়নীয় পরিবাহিতা λ_c & λ_a : স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, আয়নীয় পরিবাহিতা, λ_c এবং λ_a-এর মান আয়নের গতিবেগের সমানুপাতিক।

$$\therefore \quad \lambda_c \propto u \; ; \; \lambda_a \propto v$$

$$\therefore \quad \text{পরিবহনাংক, } t_+ = \frac{u}{u+v} = \frac{\lambda_c}{\lambda_c+\lambda_a} = \frac{\lambda_c}{\Lambda} \quad \ldots \quad (16.18)$$

অর্থাৎ, $\boxed{\lambda_c = t_+\Lambda_0}$; অনুরূপভাবে $\boxed{\lambda_a = t_-\Lambda_0}$ ... (16.19)

সুতরাং কোন নির্দিষ্ট ধরণের আয়নীয় পরিবাহিতা উহার পরিবহনাংক ও অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতার (Λ_0) গুণফল মাত্র। আয়নীয় পরিবাহিতা গণনায় উল্লিখিত সমীকরণদ্বয় অত্যন্ত প্রয়োজনীয়। নিম্নলিখিত তালিকায় 25°C তাপমাত্রায় কয়েকটি আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতার মান প্রদত্ত হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, অন্যান্য আয়নের তুলনায় H^+ ও OH^- আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা অনেক বেশী, কারণ এই ক্ষেত্রে স্বাভাবিক আয়ন পরিবহন পদ্ধতির (হিটর্ফ পদ্ধতি) পরিবর্তে প্রোটন-উল্লম্ফন পদ্ধতির (proton jump mechanism) সাহায্যে দ্রবণের মধ্য দিয়া তড়িৎ প্রবাহিত হইয়া থাকে।

আয়নের প্রকৃত গতিবেগ (আয়নীয় সচলতা) Absolute Velocity of Ions (Ionic Mobility) : প্রতি সেন্টিমিটারে এক ভোল্ট বিভবপ্রভেদের মধ্য

ক্যাটায়ন	λ_c mhos cm^2	আয়নীয় সচলতা cm^2/sec. volt	অ্যানায়ন	λ_a mhos cm^2	আয়নীয় সচলতা cm^2/sec. volt
H^+	349.8	36.2×10^{-4}	OH^-	197.6	20.5×10^{-4}
K^+	73.5	7.6 ,,	$\frac{1}{2}SO_4^{--}$	79.8	8.3×,,
NH_4^+	73.4	7.6 ,,	Cl^-	76.3	7.9 ,,
Ag^+	61.9	6.4 ,,			
Ca^{++}	59.5	6.2 ,,	NO_3^-	71.4	7.4 ,,
Mg^{++}	53.1	5.5 ,,	HCO_3^-	44.5	4.6 ,,
Na^+	50.1	5.2 ,,	CH_3COO^-	40.9	4.2 ,,

দিয়া কোন আয়ন প্রতি সেকেণ্ডে যত সেন্টিমিটার দূরত্ব অতিক্রম করে, তাহাই হইল আয়নটির প্রকৃত গতিবেগ বা আয়নীয় সচলতা। সুতরাং, উহার একক : সে. মি. / সেকেণ্ড / ভোল্ট / সে. মি.), অর্থাৎ বর্গ সে. মি. / সেকেণ্ড-ভোল্ট। যেহেতু কোন নির্দিষ্ট ধরণের আয়ন যে পরিমাণ তড়িৎ বহন করে তাহা আয়নীয় পরিবাহিতা λ-র সমানুপাতিক, এবং আয়নের প্রকৃত গতিবেগ, U বা V-এরও সমানুপাতিক, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, λ আয়নের গতিবেগের সমানুপাতিক। তাত্ত্বিক বিচারে প্রমাণ করা গিয়াছে যে, আনুপাতিক ধ্রুবকটির (proportionality constant) মান হইল F (ফ্যারাডে)। সুতরাং, ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের প্রকৃত গতিবেগকে যথাক্রমে U ও V ধরা হইলে এবং এক ফ্যারাডে (96,500 কুলম্ব) পরিমাণ F চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করিলে লেখা যাইতে পারে :

$$\lambda_c = U\times F\ ;\ \lambda_a = V\times F\ \therefore\ U=\lambda_c/F \text{ ও } V=\lambda_a/F \quad \cdots \quad (16.20)$$

$$\text{সুতরাং, } \Lambda_0 = \lambda_c+\lambda_a = F(U+V) \quad \cdots \quad \cdots \quad (16.21)$$

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, H^+ ও OH^- আয়নের গতিবেগ অন্যান্য আয়নের তুলনায় অনেক বেশী। এই দুইটি আয়ন ব্যতীত অন্যান্য আয়নের অধিকাংশের এক ভোল্ট সে. মি. বিভবপ্রভেদে গতিবেগ মোটামুটিভাবে $4-8\times10^{-4}$ সে. মি. (4—8 মাইক্রন, μ) / সেকেণ্ড, অর্থাৎ অধিকাংশ আয়ন প্রতি সেন্টিমিটারে এক ভোল্ট বিভবপ্রভেদের মধ্য দিয়া প্রতি ঘন্টায় মোটামুটি এক সেন্টিমিটার অগ্রসর হয় (আয়নের গতিবেগ মোটামুটিভাবে ঘড়ির ঘন্টা-কাঁটার প্রান্ত ভাগের গতিবেগের সহিত তুলনীয়)।

পরিবাহিতা পরিমাপের প্রয়োগ (Application of Conductivity Measurements): যেহেতু কোন দ্রবণের পরিবাহিতা উহার আয়ন-সংখ্যার

পরিমাপক এই কারণে গবেষণা ও শিল্পক্ষেত্রে পরিবাহিতার বিবিধ উল্লেখযোগ্য প্রয়োগ আছে। নিম্নে কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ উদাহরণ আলোচিত হইল।

(i) **স্বল্প-দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা** (Solubility of sparingly soluble salts)—16 9 নং ও 16.17নং সমীকরণ দুইটির ভিত্তিতে ইহা সরাসরি নির্ণয় করা যায়। স্বল্প-দ্রবণীয় লবণের দ্রবণ যেহেতু অত্যন্ত লঘু অতএব এইরূপ দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতাকে মোটামুটিভাবে Λ_0 ধরা যাইতে পারে, এবং অতি লঘু সম্পৃক্ত দ্রবণের ক্ষেত্রে 16.9 নং সমীকরণের ভিত্তিতে লেখা যাইতে পারে—

$$\Lambda_0 = \frac{\kappa \times 1000}{c}, \quad \text{অর্থাৎ } c = \frac{\kappa \times 1000}{\Lambda_0}$$

এই সমীকরণে κ হইল দ্রবণটির আপেক্ষিক পরিবাহিতা। এখন, Λ_0-র মান কোহলরাউষ্‌ সূত্র ($\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$) হইতে জানা যাইতে পারে ; λ_+ ও λ_- তালিকা হইতে, অথবা উপযুক্ত লবণ লইয়া পরীক্ষা দ্বারা জানা যাইতে পারে। সুতরাং উপরোক্ত সমীকরণটি হইতে লবণটির দ্রাব্যতা গণনা করা যায়।

উদাহরণ ৪. সিলভার ক্লোরাইডের সম্পৃক্ত দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 1.36×10^{-6} মোহ্‌ cm^{-1} ; ৩৬৬ পৃষ্ঠায় প্রদত্ত তালিকার সাহায্যে লবণটির দ্রাব্যতা-গুণাংক নির্ণয় কর।

$\Lambda_0 = \lambda Ag^+ + \lambda Cl^- = 61.9 + 76.3 = 138.2$

কিন্তু $\Lambda_0 = k \times 1000/c$. অর্থাৎ $138.2 = 1.36 \times 10^{-6} \times 1000/c$

∴ AgCl-এর দ্রাব্যতা, $c = 1.36 \times 10^{-6} 1000/138.2 = 1.0 \times 10^{-5}$

∴ দ্রাব্যতা গুণাংক (সপ্তদশ অধ্যায়ের 17.16 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য) $= c^2 = 1.0 \times 10^{-10}$

(ii) **পরিবাহিতা-ভিত্তিক টাইট্রেশন** (Conductometric Titrations)—ক্ষার দ্বারা অ্যাসিডের টাইট্রেশনকালে দ্রুতগামী H^+ আয়নসমূহ ক্ষারের ক্যাটায়ন দ্বারা প্রতিস্থাপিত হয়। উদাহরণস্বরূপ, NaOH দ্বারা HCl-কে টাইট্রেশন করিলে অতি দ্রুতগতি H^+ আয়নগুলি ক্রমশঃ অপেক্ষাকৃত মন্থরগতি Na^+ আয়ন দ্বারা প্রতিস্থাপিত হইতে থাকে। ইহার ফলে দ্রবণের পরিবাহিতা ক্রমশঃ হ্রাস পাইয়া অবশেষে প্রথম বিন্দুতে উহার নিম্নতম মানে উপনীত হয়। তুল্যাংক-বিন্দু অতিক্রান্ত হইবার পর সিস্টেমে আরও তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ যুক্ত হইবার দরুণ উহার পরিবাহিতা পুনরায় বৃদ্ধি পায়। সুতরাং ইচ্ছানুযায়ী যে কোন এককে প্রকাশিত দ্রবণের পরিবাহিতা ও সংযুক্ত ক্ষারের আয়তনের সরলরেখা পাওয়া যাইবে এবং ইহারা

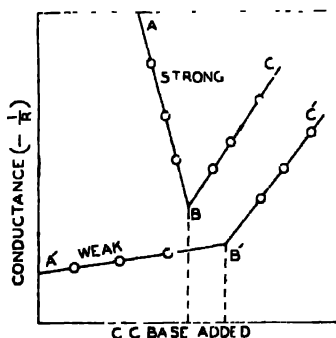



Fig. 95—পরিবাহিতা ভিত্তিক টাইট্রেশন

পারস্পরিক লেখ অঙ্কিত করিলে দুইটি তুল্যাংক বিন্দুতে পরস্পরের সহিত মিলিত হইবে (94 নং চিত্র)। অতএব, তুল্যাংক বিন্দুতে উপনীত হইবার পূর্ববর্তী ও পরবর্তী কয়েকটি বিভিন্ন অবস্থায় দ্রবণের পরিবাহিতা পরিমাপ করিয়া 95 নং চিত্রের ন্যায় দুইটি পরস্পরচ্ছেদী সরলরেখা অঙ্কিত করিলে টাইট্রেশনের তুল্যাংক বিন্দু নির্ণয় করা যাইতে পারে, কারণ ছেদবিন্দুটি দ্বারা নির্দেশিত আয়তন-ই টাইট্রেশনটির তুল্যাংক বিন্দু।

এই পদ্ধতির সাহায্যে গাঢ় বর্ণযুক্ত বা অস্বচ্ছ ঘোলাটে দ্রবণ, এবং অতি মৃদু ক্ষার বা অ্যাসিডের টাইট্রেশন ও অধঃক্ষেপন বিক্রিয়ার সমাপ্তি-বিন্দু নির্ণয় করা যাইতে পারে। বৈদ্যুতিক পদ্ধতির সাহায্যে সমাপ্তি-বিন্দু নির্ণয়কে **তড়িৎ-ভিত্তিক টাইট্রেশন** (electrometric titration) বলা হয়; সুতরাং, পরিবাহিতা-ভিত্তিক টাইট্রেশন তড়িৎ-ভিত্তিক টাইট্রেশনেরই একটি বিশেষ রূপ।

(iii) **অন্যান্য প্রয়োগ**—পরিবাহিতা পরিমাপের অন্যান্য বিভিন্ন প্রয়োগের মধ্যে আছে লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ ধ্রুবক নির্ণয় (সপ্তদশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য), ন্যূনতম একটি তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ ঘটিত বিক্রিয়ার হার নির্ণয় (যথা, অ্যাসেটিক অ্যানহাইড্রাইডের জলসংযোজন), জলের আয়ন-গুণাংক নির্ণয় (সপ্তদশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য), জলের বিশুদ্ধতার মাত্রা নিয়ন্ত্রণ, ইত্যাদি।

উদাহরণ 9. পরিবহনাংক নির্ণয়ের একটি পরীক্ষায় প্রতি গ্রাম জলে 0.0074 গ্রাম সিলভার নাইট্রেটের একটি দ্রবণ ব্যবহৃত হইল। পরীক্ষাকালে পরিবহন যন্ত্রের সহিত শ্রেণী সমবায়ে যুক্ত একটি সিলভার ভোল্টামিটারে 0.0785 গ্রাম সিলভার সঞ্চিত হইল। পরীক্ষার পর 25 গ্রাম অ্যানোড দ্রবণে 0.2553 গ্রাম পরিমাণ সিলভার নাইট্রেট আছে দেখা গেল। সিলভার ও নাইট্রেট আয়নের পরিবহনাংক নির্ণয় কর। তড়িৎদ্বারদ্বয় সিলভার দ্বারা তৈয়ারী।

পরীক্ষার পূর্বে 25 গ্রাম জলে $25 \times 0.0074 = 0.185$ গ্রাম সিলভার নাইট্রেট দ্রবীভূত ছিল। পরীক্ষার পর 25 গ্রাম দ্রবণে 0 2553 গ্রাম সিলভার নাইট্রেট আছে।

অতএব, অ্যানোডে সিলভার নাইট্রেট বৃদ্ধি=0 0703 গ্রাম=0.0446 গ্রাম সিলভার। কিন্তু অ্যানোড হইতে 0.0785 গ্রাম সিলভার দ্রবীভূত হইয়াছে, সুতরাং অ্যানোড কক্ষ হইতে পরিবাহিত সিলভারের পরিমাণ=0.0785—0.0446=0 0339 গ্রাম।

∴ সিলভার আয়নের পরিবহনাংক $=0.0339 - 0.0785 = 0.432 = 43.2\%$

∴ নাইট্রেট আয়নের পরিবহনাংক $=1-0.432=0\ 568=56.8\%$

উদাহরণ 10. একটি শতাংশ-নর্মাল অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0.000143। সম তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও অ্যাসিটেট আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা যথাক্রমে 315 এবং 35। এই তাপমাত্রায় অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন মাত্রা-গণনা কর।

16.3 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$\Lambda = \frac{k \times 1000}{c} = \frac{0.000143 \times 1000}{0.01} = 14.3$$

$\Lambda_{o}=\lambda c+\lambda a=315+35=350$

$$\alpha=\frac{\Lambda}{\Lambda_{o}}=\frac{14.3}{350}=0.0408,$$ অর্থাৎ, 4.08%

উদাহরণ 11. অসীম লঘুতায় একটি সিলভার নাইট্রেট দ্রবণের আণবিক পরিবাহিতা 115.8 (18°C); সিলভার নাইট্রেটে নাইট্রেট আয়নের পরিবহনাংক 0·53। প্রতি সেন্টিমিটারে 10 ভোল্ট বিভবপ্রভেদ অবস্থায় সিলভার আয়নের গতিবেগ গণনা কর।

16.19 ও 16.20 নং সমীকরণদ্বয় হইতে আমরা পাই :

$$\lambda_{c}=\Lambda_{o}\times t_{+}=\Lambda_{o}(1-t_{-})=115.8\times0.47.$$

$U=\lambda_{c}/F=(115.8\times0.47)/96,500=0.000564$ সে. মি. / সেকেণ্ড (প্রতি ভোল্ট/সে. মি.-এর জন্য)।

∴ প্রতি সেন্টিমিটারে 10 ভোল্ট বিভবপ্রভেদ অবস্থায় গতিবেগ $=10\times U=0.00564$ সে. মি./সেকেণ্ড $=5.64\times10^{-5}m/sec=56.4$ মাইক্রন/সেকেণ্ড (μ/sec)

প্রশ্নমালা

1. ফ্যারাডের তড়িৎবিশ্লেষণ সূত্র দুইটি লিখ। অ্যাসিডমিশ্রিত জল ও ষ্ট্যানাস্ ক্লোরাইড দ্রবণের মধ্য দিয়া একই মাত্রার তড়িৎপ্রবাহ চালনা করা হইল। যে সময়ে দ্বিতীয় দ্রবণটি হইতে এক গ্রাম টিন সঞ্চিত হয়, সেই সময়ে প্রথম দ্রবণটি হইতে 0°C তাপমাত্রা ও 760 মি. মি. চাপে কত আয়তন বিস্ফোরক গ্যাস (হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের মিশ্রণ) নির্গত হইবে ? (Sn=119) [0·282 লিটার]

2. 12টি কপার পরিশোধক কোষের সমবায়ে গঠিত একটি ব্যাটারী হইতে এক দিনে সর্বাধিক কত কিলোগ্রাম কপার পাওয়া যাইতে পারে ? পরস্পর শ্রেণী-সমবায়ে যুক্ত কোষসমষ্টির মধ্য দিয়া 1000 অ্যাম্পিয়ার তড়িৎপ্রবাহ চালনা করা হইয়াছে। [341.4 kg]

3. (i) সিলভার নাইট্রেট দ্রবণ, (ii) কপার সালফেট দ্রবণ ও (iii) অ্যাসিড মিশ্রিত জলের মধ্য দিয়া একই মাত্রার তড়িৎপ্রবাহ চালনা করা হইল। যে সময় (iii) নং ক্ষেত্রে প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 300 সি. সি. হাইড্রোজেন উৎপন্ন হয়, সেই সময়ে (i) ও (ii) নং ক্ষেত্রে কি পরিমাণ সিলভার ও কপার সঞ্চিত হইবে ? (Ag=108 ; Cu=63)। [2·893 গ্রাম ; 0·8437 গ্রাম]

4. নিম্নলিখিত পদার্থসমূহের তড়িৎবিশ্লেষণে কোন কোন পদার্থ উৎপন্ন হইবে তাহা উপযুক্ত কারণ সহকারে আলোচনা কর :—(i) কার্বন তড়িৎদ্বারের মধ্যে গলিত সোডিয়াম ক্লোরাইড, (ii) কার্বন তড়িৎদ্বারের মধ্যে সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ, (iii) (ক) কার্বন তড়িৎদ্বার ও (খ) কপার তড়িৎদ্বারের মধ্যে কপার সালফেট দ্রবণ, (iv) (ক) প্লাটিনাম তড়িৎদ্বার ও (খ) কপার ক্যাথোড ও সিলভার অ্যানোডের মধ্যে সিলভার নাইট্রেট দ্রবণ।

5. আয়নের পরিবহনাংক বলিতে কি বুঝায় ? ইহা কিরূপে নির্ধারণ করা হয় ? CdI_2-এর একটি মোলার দ্রবণে অ্যানায়নের পরিবহনাংক 1.2। ইহা কিরূপে ব্যাখ্যা করিবে?

6. কপার তড়িৎদ্বারের মধ্যে একটি কপার সালফেট দ্রবণের তড়িৎবিশ্লেষণে 0·2094 গ্রাম কপার সঞ্চিত হইল। তড়িৎবিশ্লেষণের পূর্বে ও পরে অ্যানোড দ্রবণে যথাক্রমে 1·1950 গ্রাম ও 1·34 গ্রাম কপার আছে। কপার ও সালফেট আয়নের পরিবহনাংক গণনা কর। [0·363, 0·632]

7. তড়িৎবিয়োজন তত্ত্ব আলোচনা কর এবং ইহার ভিত্তিতে (ক) তড়িৎবিশ্লেষণ, (খ) তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের পারস্পরিক প্রশমন-ক্রিয়া ও (গ) কোন-কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের অস্বাভাবিক অভিস্রাবীয় চাপ কি ভাবে ব্যাখ্যা করা যায় তাহা লিখ।

8. সাধারণ বিয়োজন ও তড়িৎবিয়োজনের পার্থক্য কি ?

9. 1 ফ্যারাডে ও অ্যাভোগাড্রো সংখ্যার সম্পর্ক কি ? কোন নির্দিষ্ট তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের মধ্য দিয়া এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ কি ভাবে প্রবাহিত করা যায়, যন্ত্রসজ্জা সহকারে তাহা বর্ণনা কর।

10. পরীক্ষামূলক ভাবে অ্যাসেটিক অ্যাসিডের আপেক্ষিক পরিবাহিতা কিরূপে নির্ণয় করা যাইতে পারে তাহা বর্ণনা কর।

11. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(ক) পরিবহনাংক, (খ) আণবিক পরিবাহিতা, (গ) কোহলরাউশ্ সূত্র, (ঘ) আপেক্ষিক পরিবাহিতা, (ঙ) কোষ-ধ্রুবক।

12. তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তুল্যাংক পরিবাহিতা বলিতে কি বুঝায় ? ইহা কিরূপে নির্ণয় করা হয় ? অসীম লঘুতায় (ক) KCl ও (খ) অ্যাসেটিক অ্যাসিডের তুল্যাংক পরিবাহিতা কিরূপে নির্ণয় করিবে তাহা আলোচনা কর।

13. যে দ্রবণের 64 লিটার আয়তনে 1 মোল বিউটিরিক অ্যাসিড দ্রবীভূত আছে 25°C তাপমাত্রায় তাহার আপেক্ষিক পরিবাহিতা $1·812 \times 10^{-4}$ মোহ্/সে.মি.। অসীম লঘুতায় বিউটিরিক অ্যাসিডের তুল্যাংক পরিবাহিতা 380। অ্যাসিডের বিয়োজন-মাত্রা, বিয়োজন-ধ্রুবক ও হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব নির্ণয় কর। [α=0·0306 ; [H^+] =$4·3 \times 10^{-4}$ (N) ; K_a=$1·51 \times 10^{-5}$]

14. নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে সেন্টিমিটারে 6 ভোল্ট বিভবপ্রভেদ অবস্থায় 18°C তাপমাত্রায় K^+ আয়নের গতিবেগ গণনা কর : 10°C তাপমাত্রায় KCl-এর Λ_0=130 ; KCl-এ Cl^- আয়নের পরিবহনাংক=0·495।

[0·004 সে. মি./সেকেণ্ড]

15. একটি একযোজী লবণের (uni-univalent salt) 0·1 মোলার দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0·00920। অসীম লঘুতায় লবণটির তুল্যাংক পরিবাহিতা 108·9 হইলে এই দ্রবণটিতে লবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা ও পরিবাহিতা-অনুপাত গণনা কর। [92.0 ; 84·5%]

16. অসীম লঘুতায় হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের তুল্যাংক পরিবাহিতা একই পরীক্ষামূলক পদ্ধতি দ্বারা নির্ণয় করা যাইতে পারে কি না, তাহা উপযুক্ত কারণ সহকারে আলোচনা কর।

17. কোন একটি নিদিষ্ট তাপমাত্রায় অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও অ্যামোনিয়ার বিয়োজন-ধ্রুবকের মান সমান। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের একটি দ্রবণের pH যদি 3 হয়, তাহা হইলে একই মোলার মাত্রায় অ্যামোনিয়া দ্রবণের pH কত হইবে?

[$pH = pK_w - 3 = 11$]

18. (ক) আপেক্ষিক পরিবাহিতা, (খ) তুল্যাংক পরিবাহিতা, (গ) পরিবহনাংক (ঘ) কোষ-ধ্রুবক ও (ঙ) বিয়োজন-ধ্রুবকের একক কি?

19. প্রমাণ কর যে, কোষ-ধ্রুবকের মান তড়িৎদ্বারদ্বয়ের দূরত্ব ও তড়িৎদ্বারের গড় ক্ষেত্রফলের ভাগফলের প্রায় সমান।

[আভাস :—16.8 নং সমীকরণের ভিত্তিতে প্রাপ্ত রোধের মান (উদাহরণ 5, ৩৫৩ পৃষ্ঠা) 16.15 নং সমীকরণে বসাও]।

20. পরিবাহিতা-জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 10^{-6} মোহ্/সে. মি.। 50 হইতে 1000 ওহ্ম রোধ পরিমাপক্ষম একটি ওহ্মমিটার (রোধ-পরিমাপক যন্ত্র) ব্যবহার করিতে হইলে কোষ-ধ্রুবক ও তড়িৎদ্বারের আকার কিরূপ হইতে হইবে?

[কোষ-ধ্রুবক (অর্থাৎ, তড়িৎদ্বারদ্বয়ের দূরত্ব/তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রফল) মোটামুটিভাবে 0·5 থেকে 10×10^{-4}]

সপ্তদশ অধ্যায়

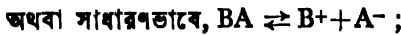
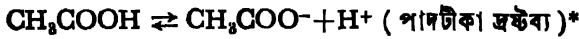
আয়নীয় সাম্যাবস্থা (Ionic Equilibrium)

অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্র—জলের আয়নীভবন—আর্দ্রবিশ্লেষণ-দ্রাব্যতা-গুণফল

মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য-পদার্থ (Weak Electrolytes): পূর্ববর্তী অধ্যায়ে পরিষ্কার বলা হইয়াছে যে, তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্যগুলি দ্রবণে সম্পূর্ণ আয়নায়িত অবস্থায় থাকে ; পক্ষান্তরে, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যগুলি দ্রবণে আংশিকভাবে আয়নরূপে ও আংশিকভাবে অবিয়োজিত অণুরূপে থাকে, এবং আয়ন ও অবিয়োজিত অণুসমূহের মধ্যে পারস্পরিক সাম্যাবস্থা বিরাজ করে। মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারসমূহ এই শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত। অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও অ্যামোনিয়াম হাইড্রক্সাইড এই ধরণের তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দুইটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ ; উহাদের সাম্যাবস্থা নিম্নলিখিত-রূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ (পাদটীকা দ্রষ্টব্য)*

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$,

অথবা সাধারণভাবে, $BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$;

* জলে হাইড্রোজেন আয়ন, H^+, প্রায় পুরাপুরিভাবে জল-সংযোজিত রূপে, সম্ভবত: হাইড্রোনিয়াম আয়ন, H_3O^+ (H^+, H_2O) রূপে থাকে। অবশ্য জল-সংযোজিত হউক বা না হউক, সহজবোধ্য বলিয়া হাইড্রোজেন আয়নকে এই গ্রন্থে সর্বদা H^+ সংকেত দ্বারা প্রকাশ করা হইবে ; কিন্তু মনে রাখিতে হইবে যে, প্রোটন জলে H_3O^+ আয়নরূপে থাকে (অ্যামোনিয়াম আয়নের সহিত সঙ্গতি বজায় রাখিবার উদ্দেশ্যে উহাকে হাইড্রোনিয়াম বা অক্‌সোনিয়াম্ আয়ন বলা হয়)।

কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের মোট অণুসংখ্যার যে-ভগ্নাংশ দ্রবণে আয়নরূপে থাকে, তাহাকে উহার বিয়োজন-মাত্রা α (degree of dissociation) বলা হয়। বিয়োজন-মাত্রার মান দ্রবণের লঘুতার উপর নির্ভরশীল এবং সাধারণভাবে বলা যায়, **কোন দ্রবণ যত লঘু হইবে, উহাতে দ্রবীভূত তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-মাত্রাও তত বৃদ্ধি পাইবে।**

বিশেষ দ্রষ্টব্য : দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধি করিলে বিয়োজন-মাত্রা, α, বৃদ্ধি পাইবার কারণ হইল, ($BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$)-এর সম্মুখ বিক্রিয়ার হার BA-র গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক (অর্থাৎ, এক-আণবিক (unimolecular) বিক্রিয়া) এবং বিপরীত বিক্রিয়ার হার B^+ ও A^- আয়নদ্বয়ের গাঢ়ত্বের গুণফলের সমানুপাতিক (অর্থাৎ, দ্বি-আণবিক (bimolecular) বিক্রিয়া)। সুতরাং, দ্রবণটিকে লঘু করিলে, ধরা যাক, দ্রবণের আয়তন দ্বিগুণ করিলে সম্মুখ বিক্রিয়ার গতিবেগ হ্রাস পাইয়া পূর্বের গতিবেগের অর্ধেক হয়, কিন্তু বিপরীত বিক্রিয়ার গতিবেগ পূর্বাপেক্ষা এক-চতুর্থাংশ হয়, এবং এই কারণে মোট বিক্রিয়াটি সম্মুখ দিকে অধিকতর অগ্রসর হইয়া সাম্যাবস্থাকে দক্ষিণ পার্শ্বে স্থানচ্যুত করে।

অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্র (Ostwald's Dilution Law) : মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-সাম্যাবস্থা ভর-ক্রিয়া সূত্রের সাহায্যে অতি সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে। ধরা যাক, এক মোল পরিমাণ কোন দ্বি-আয়নীয় তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ, যথা অ্যাসেটিক অ্যাসিড, V লিটার জলে দ্রবীভূত করা হইয়াছে এবং সাম্যাবস্থায় পদার্থটির a ভগ্নাংশ আয়নে বিয়োজিত হইয়াছে। সুতরাং আয়নী-ভবনের ফলে দ্রবণে a মোল CH_3COO^- আয়ন, a মোল H^+ আয়ন [৩৭২ পৃষ্ঠার পাদটীকা দ্রষ্টব্য] ও $(1-a)$ মোল অবিয়োজিত অ্যাসিড থাকে।

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

বিয়োজনের পূর্বে :—	1	0	0
,, পরে :—	$(1-a)$	a	a

যেহেতু, গাঢ়ত্ব = মোল সংখ্যা/আয়তন, অতএব আমরা পাই : $[CH_3COOH] = (1-a)/V$ এবং $[H^+]=[CH_3OOO^-]=a/V$। সুতরাং, ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে, ও $c = 1/V$ সমীকরণটি ব্যবহার করিলে আমরা পাই :

$$K_a=\frac{(H^+)\times(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)}=\frac{a^2}{(1-a)V}=\frac{a^2c}{(1-a)} \quad \dots \quad (17.1)$$

এই সমীকরণে K_a হইল অ্যাসিডটির **বিয়োজন-ধ্রুবক** (Dissociation Constant)। লক্ষ্য করিতে হইবে, অন্য যে-কোন সাম্য-ধ্রুবকের ন্যায় K_a-র মানও কেবল কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট থাকে, তাপমাত্রা পরিবর্তিত করিলে K_a-র মান পরিবর্তিত হয়। লঘুতার সহিত বিয়োজন-মাত্রার পরিবর্তন-প্রকাশক উল্লিখিত সমীকরণটি **অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্র** (Ostwald Dilution Law) নামে পরিচিত। ছাত্র-ছাত্রীদের ইহা মুখস্থ রাখা প্রয়োজন।

যেহেতু বিয়োজন-মাত্রা, a, সাধারণতঃ দ্রবণের পরিবাহিতা পরিমাপ করিয়া নির্ণয় করা হয়, অতএব a-এর পরিবর্তে Λ/Λ_0 বসাইলে (16.16 নং সমীকরণ) উল্লিখিত সূত্রটিকে কিছুটা ভিন্ন আকারে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\frac{\Lambda^2c}{\Lambda_0(\Lambda_0-\Lambda)}=K_a \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (17.2)$$

অর্থাৎ, লঘুতা সূত্র প্রযোজ্য হইলে Λ^2c বনাম Λ-এর লেখচিত্রটি সরলরেখা হইবে।

অস্‌ওয়াল্ড ও অন্যান্য বহু বিজ্ঞানী মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের জলীয় দ্রবণের পরিবাহিতার পরিমাপ করিয়া উল্লিখিত লঘুতা সূত্রটির সত্যতা পরীক্ষামূলকভাবে প্রমাণিত করেন। নিম্নলিখিত তালিকা হইতে অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবক, K_a-র, ধ্রুবক প্রকৃতি স্পষ্ট প্রতিপন্ন হইতেছে।

লঘুতা V (লিটার)	c (মোল/লিটার)	বিয়োজন-মাত্রা α (শতকরা ভাগ)	বিয়োজন-ধ্রুবক $K_a \times 10^5$
0.994	1.006	0.40	1.62
2.02	0.501	1.614	1.88
15.9	0.0629	1 66	1.76
18.1	0.0926	1.78	1.78
1500.0	0.000667	14.7	1.69
7480.0	0.000134	30.1	1.72

উল্লিখিত তালিকাটি হইতে দেখা যাইতেছে যে, গাঢ়ত্বের একটি ব্যাপক পরিসরের ক্ষেত্রেও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের K_a-র মান মোটামুটিভাবে স্থির ও অপরিবর্তিত থাকে। ইহা লক্ষণীয় যে, সাধারণ গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে অ্যাসিডটি অত্যন্ত স্বল্প মাত্রায় বিয়োজিত হয় ; নর্মাল দ্রবণ শতকরা মাত্র 0.40 ভাগ এবং এমন কি, সহস্রাংশ-নর্মাল দ্রবণও শতকরা মাত্র 12 ভাগ বিয়োজিত হইয়া থাকে। ইহা বলা নিষ্প্রয়োজন যে, তীব্র-তড়িৎবিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে লঘুতা সূত্রের প্রয়োগের কোন প্রশ্নই নাই, কারণ এ ক্ষেত্রে আয়নীয় বিয়োজন যে কোন লঘুতায় সম্পূর্ণ অবস্থায় থাকে।

অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্রের সরলীকৃত আকার ঃ যেহেতু, সাধারণ গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা অত্যন্ত কম, অতএব $(1-\alpha)$-এর মান প্রায় 1-এর সমান ; সুতরাং, লঘুতা সূত্রটিকে এইভাবে লেখা যাইতে পারে ঃ

$$\frac{\alpha^2}{V} = K \text{ ; অর্থাৎ, } \alpha = \sqrt{KV} = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \dots \quad \dots \quad (17.3)$$

অর্থাৎ, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা গাঢ়ত্বের বর্গমূলের ব্যস্তানুপাতিক ও বিয়োজন-ধ্রুবকের বর্গমূলের সমানুপাতিক। অপর পক্ষে, যদি α-র মান 1-এর তুলনায় নগণ্য না হয়, তাহা হইলে একটি দ্বিঘাত সমীকরণ পাওয়া যায় এবং উহা সমাধান করিলে আমরা পাই :

$$\alpha = -\frac{KV}{2} + \sqrt{KV + \frac{K^2V^2}{4}} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (17.4)$$

$c=1$ লিখিলে আমরা পাই $\alpha=\sqrt{K}$; অর্থাৎ, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের নর্মাল দ্রবণের বিয়োজন-মাত্রা উহার বিয়োজন-ধ্রুবকের বর্গমূলের প্রায় সমান। আবার, লঘুতা সূত্রে (17.1 নং সমীকরণ) $\alpha=\frac{1}{2}$ লিখিলে আমরা পাই :

$$K = \frac{(0{\cdot}5)^2 c}{0.5} \text{ অর্থাৎ, } K = \frac{c}{2} \text{ ; } \qquad c = 2K$$

সুতরাং, যে গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ অর্ধ-বিয়োজিত

হয়, তাহার মান পদার্থটির বিয়োজন-ধ্রুবকের দ্বিগুণ। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের $K_a = 0.000018$; সুতরাং 0.000036 N দ্রবণে (অর্থাৎ, প্রায় 28,000 লিটারে 1 মোল) অ্যাসেটিক অ্যাসিড শতকরা 50 ভাগ বিয়োজিত হয়।

উদাহরণ 1. 18°C তাপমাত্রায় 0.5% অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0.0004525 মোহ্ / সে.মি. ; $\Lambda_0 = 352$। বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর।

$c = (5/58)$ মোল / লিটার, $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$। কিন্তু, $\Lambda = \kappa \times 1000/c = 5.25$, এবং,

$\Lambda_0 = \lambda H^+ + \lambda CH_3COO^- = 318 + 34 = 352$।

$$\therefore \quad \alpha = \frac{5.25}{352} = 0.0149 \; ; \qquad \therefore \quad K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = 1.942 \times 10^{-5}$$

উদাহরণ 2. অ্যাসেটিক অ্যাসিডের দশমাংশ-নর্মাল দ্রবণে অ্যাসিডটি শতকরা 1.3 ভাগ বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবক গণনা কর।

$[H^+] = \alpha c = 0.1\ N \times 0.013 = 1.3 \times 10^{-3} (N)$

$[CH_3COO^-] = [H^+] = 1.3 \times 10^{-3} (N)$

অবিয়োজিত অ্যাসিড, $[CH_3COOH]$ = মোট পরিমাণ—বিয়োজিত পরিমাণ = $(1-\alpha)c$ = $(1-0.013)c = 0.987 \times c$ 1

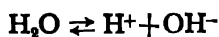
$$\therefore \quad K_a = \frac{[H^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(1.3 \times 10^{-3})^2}{0.987 \times 0.1} = 1.71 \times 10^{-5}$$

দ্রবণে একাধিক তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের পারস্পরিক সাম্যাবস্থা : সম-আয়ন ক্রিয়া (Equilibrium between Electrolytes in Solution : Common Ion Effect) : দুইটি তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণ পরস্পর মিশ্রিত করিলে সাধারণতঃ প্রতিটি পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা অল্পবিস্তর পরিবর্তিত হইয়া থাকে। যদি কোন একটি আয়ন উভয় পদার্থের মধ্যেই উপস্থিত থাকে, তাহা হইলে বিয়োজন-মাত্রা যথেষ্ট অধিক মাত্রায় পরিবর্তিত হয়। কোন মৃদু অ্যাসিড বা ক্ষার এবং উহাদের কোন লবণের মিশ্রণের ক্ষেত্রে বিয়োজন-মাত্রার পরিবর্তন বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য।

উদাহরণস্বরূপ, অ্যাসেটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে কিছু পরিমাণ সোডিয়াম অ্যাসিটেট্ যুক্ত করিলে দ্রবণের সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত হয়। অ্যাসেটিক অ্যাসিড H^+ আয়ন ও CH_3COO^- আয়নে বিয়োজিত হয় এবং এইরূপ দ্রবণে নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থা বিরাজ করে : $[H^+] \times [CH_3COO^-] = K_a \times [CH_3COOH]$ সোডিয়াম অ্যাসিটেট লবণটি দ্রবণে পুরাপুরি আয়নাহিত হয় ; সুতরাং, সোডিয়াম অ্যাসিটেট্ সংযোগের ফলে দ্রবণে অ্যাসিটেট আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায়। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন-মাত্রা নিতান্তই স্বল্প বলিয়া অনায়নিত অ্যাসিডের গাঢ়ত্ব খুব বেশী একটা বৃদ্ধি পাওয়া সম্ভব নহে ; অতএব সাম্য-ধ্রুবকের মান স্থির অপরিবর্তিত

রাখিবার জন্য H^+ আয়নের গাঢ়ত্বের সম-অনুপাতে হ্রাস পাইবে। ইহা হইতে বুঝা যায় যে, **সম-আয়নবিশিষ্ট লবণের উপস্থিতিতে যে-কোন মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা হ্রাস পায়।** ইহাকে **সম-আয়নক্রিয়া** বলে। লঘুতা সূত্রের সাহায্যে দেখানো যাইতে পারে যে, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণে সম-আয়নবিশিষ্ট কোন তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ যুক্ত করিলে প্রথমোক্ত পদার্থটির বিয়োজন-মাত্রা মোটামুটিভাবে সংযুক্ত পদার্থটির গাঢ়ত্বের **ব্যস্তানুপাতিক** হইয়া থাকে।

জলের আয়নীভবন (Ionisation of Water): অতি বিশুদ্ধ জলও সম্পূর্ণ তড়িৎ-অপরিবাহী নহে; উহা অতি স্বল্প মাত্রায় তড়িৎ পরিবহন করে এবং তড়িৎ-বিয়োজিত হয়। জলের বিয়োজন-মাত্রা নিতান্তই স্বল্প এবং অতি বিশুদ্ধ জলেও স্বল্প পরিমাণ H^+ ও OH^- আয়ন অনায়নিত জল অণুর সহিত নিম্নলিখিতরূপ সাম্যাবস্থায় থাকে:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

অথবা, আরও সঠিকভাবে, $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে আমরা পাই:

$$K = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} \quad \text{অর্থাৎ,} \quad [H^+]\times[OH^-] = K\cdot[H_2O] \qquad \ldots \quad (17.5)$$

যেহেতু জলে H_2O-এর সক্রিয় ভরকে ধ্রুবক রাশি মনে করা যাইতে পারে, অতএব আমরা পাই:

$$[H^+]\times[OH^-] = K_w \text{ (ধ্রুবক)} \qquad \ldots \quad \ldots \quad (17.6)$$

K_w ধ্রুবকটিকে **জলের আয়নীয় গুণফল** (ionic product) বলা হয়।

[বিশুদ্ধ জলে $[H^+] = [OH^-]$; $\therefore$ $K_w = [H^+]^2 = [OH^-]^2$]।

তাপমাত্রা, °C	0°C	10°C	25°C	40°C	50°C	100°C
pH	7.47	7.27	7.00	6.75	6.63	6.12
জলের আয়নীয় গুণফল ... $K_w \times 10^{14}$ (মোল/লিটার)^2	0.1139	0.2920	1.008	2.919	5.474	59

ইহা লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, K_w ধ্রুবকটি জলের আয়নীয় গুণফল, জলের বিয়োজন-ধ্রুবক নহে। 17.5 নং সমীকরণের K ধ্রুবকটি হইল জলের বিয়োজন-ধ্রুবক এবং উহার মান K_w-র 1/55.5 ভাগ, কারণ $[H_2O] = 1$ লিটারে জলের মোল-সংখ্যা $= 1000/18 = 55.5$

25°C তাপমাত্রায় আয়নীয় গুণফলের মান **মোটামুটিভাবে** 10^{-14}। লক্ষ্য করিতে হইবে, জলে H^+ ও OH^- আয়নের সংখ্যা নিতান্তই স্বল্প; 25°C তাপমাত্রায় এক

কোটি লিটার জলে মাত্র এক গ্রাম-আয়ন H^+ (বা OH^-) আয়ন থাকে। কোন জলীয় দ্রবণ অ্যাসিড বা প্রশম বা ক্ষারীয় যাহাই হউক না কেন, আয়নীয় গুণফলের মান কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সর্বদা নির্দিষ্ট থাকে।

জলের আয়নীভবনের সপক্ষে সাক্ষ্য (Evidence for Ionisation of Water) : বিশুদ্ধ জলেও যে (H^+) এবং (OH^-) আয়ন বর্তমান, যদিও খুবই অল্পমাত্রায়, তাহার স্বপক্ষে নিম্নলিখিত সাক্ষ্যপ্রমাণ আছে :—

(1) বিশুদ্ধ জলের সুনির্দিষ্ট, যদিও স্বল্প মাত্রায়, তড়িৎ-পরিবাহিতা আছে (উদাহরণ 3 দ্রষ্টব্য) ।

(2) অ্যাসিড ও ক্ষারের সমগোত্রীয় অনুঘটন ক্ষমতা বিশুদ্ধ জলেও বর্তমান (অবশ্য আশানুরূপ স্বল্প) ।

(3) লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ ক্রিয়া—জলের অ্যাসিড ও ক্ষার ধর্মের ইহা একটি প্রত্যক্ষ প্রমাণ ও নির্দেশক (প্রোটন-বণ্টন ক্রিয়া দ্রষ্টব্য, পৃঃ ৩৮০)

উদাহরণ 3. 25°C তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0.58×10^{-7} মোহ্ cm^{-1}। জলের আয়নীয় গুণফল, K_w , গণনা কর।

যেহেতু এক লিটারে 55.5 মোল জল থাকে, অতএব—

$\Lambda=k\times1000/c=0.58\times10^{-7}\times1000/55.5=1.045\times10^{-6}$

$\Lambda_0=\lambda H^+ + \lambda OH^- = 350+198=548$ (৩৩০ পৃষ্ঠা Eqn 16.17)

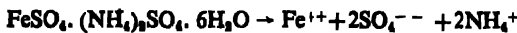
$\therefore\ \alpha=\Lambda/\Lambda_0=1.045\times10^{-6}/548=1.9\times10^{-9}$

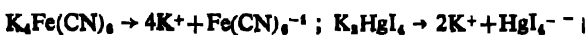
$\therefore\ [H^+]=[OH^-]=\alpha c=1.9\times10^{-9}\times55.5=1.05\times10^{-7}$

সুতরাং, $K_w=[H^+]\times[OH^-]=(\alpha c)^2=1.10\times10^{-14}$

দ্বি-লবণ ও জটিল লবণের আয়নীভবন (Ionisation of Double Salts and Complex Salts) : যদিও কঠিন অবস্থায় দ্বি-লবণ ও জটিল লবণ উভয়েই উহাদের নিজস্ব বৈশিষ্ট্য বজায় রাখে, কিন্তু দ্রবণে আয়নীভবনের বিভিন্নতার ফলে উহাদের আচরণের বিভিন্নতা পরিলক্ষিত হয়। দ্বি-লবণ দ্রবণ অবস্থায় উহার সংগঠক লবণগুলির আয়নে বিয়োজিত হয়, কিন্তু জটিল লবণের দ্রবণে সম্পূর্ণ নতুন ধরণের আয়ন উৎপন্ন হয় :

দ্বি-লবণ (Double Salts) :—মোহ্‌র লবণ, $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$, অ্যালাম, K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $24H_2O$; কার্নালাইট, KCl, $MgCl_2$. $6H_2O$, ইত্যাদি।

$$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O \rightarrow Fe^{++}+2SO_4^{--}+2NH_4^+$$

জটিল লবণ (Complex Salts) :—পটাশিয়াম ফেরোসায়ানাইড, $K_4Fe(CN)_6$; নেসলার যৌগ, K_2HgI_4 ; ইত্যাদি।

$$K_4Fe(CN)_6 \rightarrow 4K^+ + Fe(CN)_6^{-4} ;\ K_2HgI_4 \rightarrow 2K^+ + HgI_4^{--}$$

সুতরাং বলা যাইতে পারে, **দ্বি-লবণ ও জটিল লবণের মূল পার্থক্য হইল যুক্ত আয়নটির বিয়োজন-মাত্রার পার্থক্য।** কোন যুক্ত আয়ন যথেষ্ট স্থায়ী প্রকৃতিবিশিষ্ট হওয়ার ফলে যদি অতি স্বল্প মাত্রায় আয়নায়িত হয়, তাহা হইলে উহাকে জটিল লবণ বলা হয় এবং জটিল আয়নটি অস্থায়ী প্রকৃতির হওয়ার দরুণ যদি পুরাপুরি আয়নায়িত হয়, তাহা হইলে উহাকে দ্বি-লবণ বলে। জটিল আয়নের স্থায়িত্ব এত বেশী যে কোন কোন রোগে পটাশিয়াম সিলভার সায়ানাইড, $[KAg(CN)_2]$, ইঞ্জেকশন দ্বারা মানবদেহে প্রবেশ করানো হয়, অথচ সায়ানাইডের বিষক্রিয়া কিছুমাত্র পরিলক্ষিত হয় না।

অবশ্য, কোন কোন লবণের জটিল আয়নের স্থায়িত্ব এই দুই চরম সীমার মধ্যবর্তী। যথা, $K_2Cd(CN)_4$ লবণের দ্রবণে Cd^{++} আয়ন ও $[Cd(CN)_4]^{-}$ – জটিল আয়ন, উভয়ই যথেষ্ট পরিমাণে থাকে। সুতরাং, জটিল লবণ ও দ্বি-লবণের মধ্যে কোন স্পষ্ট সীমারেখা নাই এবং উহাদের মাঝামাঝি যে-কোন মাত্রার জটিল গঠনের লবণের অস্তিত্ব আছে। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, **দ্বি-লবণ ও জটিল লবণের কোনরূপ আঙ্গিক পার্থক্য নাই, উহাদের পার্থক্য কেবল যুক্ত আয়নটির অস্থায়িত্ব ধ্রুবক (Instability Constant)-এর মাত্রানির্ভর।**

আয়নের আচ্ছাদন (Sequestration of Ions) : ভারী ধাতব আয়ন বিশেষ কোন পদার্থের সহিত ক্রিয়ার ফলে এত অধিক মাত্রায় জটিল লবণ গঠন করে যে, দ্রবণে ঐ ধাতব আয়নের অস্তিত্বই বিশেষ থাকেনা, প্রায় সমস্তটাই জটিল আয়নরূপে থাকে। ইহার ফলে উপযুক্ত অধঃক্ষেপক অ্যানায়ন যোগ করিলেও উহা অধঃক্ষিপ্ত হয় না; কারণ, দ্রাব্যতা-গুণফল অতিক্রম করে না (পৃঃ ৩৮৫)। এই প্রক্রিয়াকে **আয়নের আচ্ছাদন** (Sequestering of ions) বলে এবং জটিল লবণ সৃষ্টিকারী পদার্থসমূহকে—যাহারা জটিল লবণ সৃষ্টি করিয়া অধঃক্ষেপনে বাধা দেয়—তাহাদিগকে **আচ্ছাদক পদার্থ** (Sequestering agents) বলা হয়। এ পর্যন্ত যত প্রকার আচ্ছাদক পদার্থ আবিষ্কৃত হইয়াছে তন্মধ্যে ইথিলীন ডাইঅ্যামিন টেট্রাঅ্যাসেটিক অ্যাসিড (EDTA)-এর দ্বি-সোডিয়াম লবণ, $[(CH_2COOH)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2]$ এবং কোন কোন পলিফস্ফেট্ লবণ সর্বাধিক কার্যকরী। EDTA-র আচ্ছাদক ধর্ম এত বেশী যে উহা জটিল লবণ সৃষ্টি করিয়া (Fig. 96 দ্রষ্টব্য) এমনকি $BaSO_4$ এবং $CaCO_3$-এরও অধঃক্ষেপণ রোধ করিতে পারে। ইদানীং বিভিন্ন শিল্পে ভারী ধাতুর আয়নের ক্ষতিকারক প্রভাব রোধ করিবার উদ্দেশ্যে আচ্ছাদক পদার্থের ব্যবহার উত্তরোত্তর বৃদ্ধি পাইতেছে—যথা, জলের খরতা দূরীকরণ, লেখার কালি প্রস্তুতি, ইত্যাদি।

ইদানীং EDTA দ্বারা বিভিন্ন ভারী ধাতুর সরাসরি টাইট্রেশন পদ্ধতিও উদ্ভাবিত হইয়াছে ; ইহাকে **জটিল লবণভিত্তিক টাইট্রেশন** (Complexometric Titration) বলা হয় এবং বহু বিভিন্ন আয়নের অতি দ্রুত ও সঠিক মাত্রিক নিরূপণ, জলের খরতা পরিমাপ, ইত্যাদি বিভিন্ন উদ্দেশ্যে ইহা প্রায়শঃই ব্যবহৃত হয়।

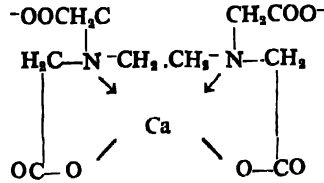
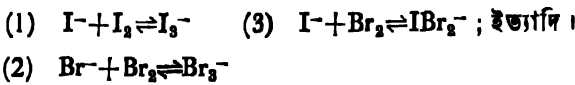



Fig. 96—EDTA-এর আচ্ছাদন

পলিহ্যালাইড গঠনের সাম্যাবস্থা (Equilibrium of Polyhalide Formation): ব্রোমিন ও আয়োডিন অণুর তড়িৎ-সমাবর্তক ক্ষমতা যথেষ্ট অধিক হওয়ার ফলে উহাদের একটি অস্বাভাবিক ধর্ম লক্ষ্য করা যায়। উহারা হ্যালাইড আয়নের সহিত যুক্ত হইয়া ট্রাইহ্যালাইড আয়ন, X_3^- গঠন করে এবং নিম্নলিখিত ধরণের আয়নীয় সাম্যাবস্থার উৎপত্তি ঘটে :

(1) $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ (3) $I^- + Br_2 \rightleftharpoons IBr_2^-$; ইত্যাদি।

(2) $Br^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_3^-$

সুতরাং, KI দ্রবণে আয়োডিন যোগ করিলে উহা দ্রবীভূত হইয়া (1) নং সমীকরণ অনুযায়ী অস্থায়ী জটিল আয়ন I_3^- উৎপন্ন হয়। বিপরীতভাবে মনে করা যাইতে পারে, ট্রাইহ্যালাইড আয়নটি একটি মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ, যাহা হ্যালোজেন অণু ও হ্যালাইড আয়নে বিয়োজিত হয় ($I_3^- \rightleftharpoons I_2 + I^-$) এবং এইরূপ বিয়োজন-ক্রিয়া অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্রটিকে সঠিকভাবে মানিয়া চলে। একটি জলের সহিত অমিশ্রণীয় দ্রাবক ব্যবহার করিয়া—যাহার মধ্যে কেবলমাত্র আয়োডিনই বণ্টিত হয়—বণ্টন পরীক্ষা (partition experiment) দ্বারা এই ধরণের সাম্যাবস্থার সাম্য-ধ্রুবক সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে। যেমন, KI দ্রবণে আয়োডিন দ্রবীভূত করিয়া সেই দ্রবণকে যদি $CHCl_3$-র সহিত ঝাঁকানো হয়, এবং অজলীয় স্তরে আয়োডিনের গাঢ়ত্ব যদি পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করা হয়, তাহা হইলে জলীয় স্তরে মুক্ত $[I_2]$-র মান নার্নস্ট বণ্টন সমীকরণের (Nernst distribution equation, ২৬৪ পৃষ্ঠা) সাহায্যে সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। আয়োডিন ব্যতীত অন্যান্য সকল পদার্থই $CHCl_3$-তে অদ্রবণীয় ; সুতরাং, নির্দিষ্ট জ্ঞাত পরিমাণ KI ও I_2 লইয়া পরীক্ষা আরম্ভ করা হইলে তিনটি পদার্থেরই গাঢ়ত্ব গণনা করা যাইতে পারে এবং ইহা

হইতে সাম্য-ধ্রুবকের মান সহজেই পাওয়া যায়। নিম্নের উদাহরণটি হইতে গণনাপদ্ধতিটি সহজেই বুঝা যাইবে।

উদাহরণ 4. 13. 5°C তাপমাত্রায় আয়োডিন KI-র জলীয় দ্রবণ ও CS_2-র মধ্যে বন্টন করা হইল। নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে জলীয় স্তরে $KI+I_2 \rightleftharpoons KI_3$ বিক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবকের মান গণনা কর:— জলীয় স্তরে I_2-র মোট গাঢ়ত্ব $=0.02832$ মোল/লিটার ; জলীয় স্তরে KI-এর মোট গাঢ়ত্ব $=0.125$ মোল/লিটার, CS_2 স্তরে I_2-র গাঢ়ত্ব $=0.1896$ মোল/লিটার; বণ্টন-ধ্রুবক, $K=(CS_2/H_2O)=625$।

সাম্য-ধ্রুবক, $K=\frac{[KI_3]}{[KI]\times[I_2]}=\frac{[I_3^-]}{[I^-]\times[I_2]}$; বন্ধনী দ্বারা জলীয় স্তরে গাঢ়ত্ব নির্দেশ করা হইয়াছে। এখন জলে I_2-র গাঢ়ত্ব, অর্থাৎ $[I_2]_{aq}=\frac{0.1896}{625}=3.034\times10^{-4}$

$[I_3^-]=$ জলে I_2-র মোট গাঢ়ত্ব $-$ জলে [মুক্ত] I_2-র গাঢ়ত্ব

$=0.02832-3.034\times10^{-4}=28.02\times10^{-3}$

$[I^-]=$ জলে KI-র মোট গাঢ়ত্ব $-$ KI_3-র গাঢ়ত্ব

$=0.125-28.02\times10^{-3}=96.98\times10^{-3}$

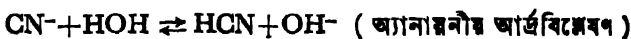
$$\therefore \quad K=\frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}=\frac{28.02\times10^{-3}}{3.034\times10^{-4}\times96.98\times10^{-3}}=952.2$$

সুতরাং, I_3^- আয়নের বিয়োজন-ধ্রুবক (ইহাকে সাধারণতঃ জটিল লবণের অস্থায়িত্ব ধ্রুবক Instability Constant) বলা হয়) K-এর অন্যোন্যক, অর্থাৎ $1/K=1.05\times10^{-3}$।

লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ (Hydrolysis of Salts) : প্রশম লবণের জলীয় দ্রবণ প্রশম প্রকৃতির না-ও হইতে পারে ; বহু ক্ষেত্রেই দেখা যায়, এইরূপ দ্রবণ আম্লিক বা ক্ষারীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট হয়। যেমন, পটাশিয়াম সায়ানাইডের জলীয় দ্রবণ ক্ষারীয় ($pH>7$) এবং অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের দ্রবণ আম্লিক ($pH<7$)। ইহার কারণ, লবণের আয়নসমূহ জলের সহিত বিক্রিয়া করে এবং তাহার ফলে বিশুদ্ধ জলের H^+ ও OH^- আয়নের পারস্পরিক সমতা, অর্থাৎ $[H^+]=[OH^-]$ বিনষ্ট হয়। এই ব্যাপারটিকে **লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ** (hydrolysis of salts) বলা হয়।

জলীয় দ্রবণে যে-সকল লবণ আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়, তাহাদের সংগঠক কোন আয়ন ব্রনস্টেড-লাউরি তত্ত্ব (Bronsted-Lowry theory, ৪৩২ পৃষ্ঠা) অনুযায়ী জলের সহিত **প্রোটন বণ্টন বিক্রিয়া** (Proton Partition Reaction) নিষ্পন্ন করে। নিম্নে দুইটি উদাহরণ দেখান হইল।

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$ (ক্যাটায়নীয় আর্দ্রবিশ্লেষণ)

$$CN^- + HOH \rightleftharpoons HCN + OH^-$$ (অ্যানায়নীয় আর্দ্রবিশ্লেষণ)

প্রথম বিক্রিয়াটির ফলে প্রোটনের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায় এবং এই কারণেই অ্যামোনিয়াম লবণের দ্রবণ আম্লিক প্রকৃতিবিশিষ্ট হইয়া থাকে। অনুরূপভাবে, যে-কোন

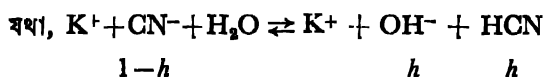
সায়ানাইড লবণ জলে দ্রবীভূত করিলে দ্বিতীয় সমীকরণ অনুযায়ী উহা ক্ষারীয় ধর্ম প্রাপ্ত হয়। প্রথমোক্ত ধরণের বিক্রিয়াকে বলা হয় ক্যাটায়নীয় আর্দ্রবিশ্লেষণ এবং দ্বিতীয় ধরণের বিক্রিয়াকে বলে অ্যানায়নীয় আর্দ্রবিশ্লেষণ। অবশ্য, তৃতীয় আর এক ধরণের আর্দ্রবিশ্লেষণের সম্ভাবনা আছে, যে-ক্ষেত্রে লবণের সংগঠক উভয় আয়নই আদ্র'বিশ্লেষিত হইতে পারে। নিম্নে এই তিন প্রকার আদ্র'বিশ্লেষণই মাত্রিক ভিত্তিতে আলোচিত হইল।

(i) অ্যানায়নীয় আদ্র'বিশ্লেষণ (তীব্র ক্ষার ও মৃদু অ্যাসিডের লবণ) ঃ পটাশিয়াম সায়ানাইড, সোডিয়াম বোরেট, সোডিয়াম অ্যাসিটেট, ইত্যাদি এই জাতীয় লবণের উদাহরণ। এই ক্ষেত্রে আর্দ্রবিশ্লেষণের সাধারণ সমীকরণ হইল ঃ

$$B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons B^+ + OH^- + HA$$

যথা, $K^+ + CN^- + H_2O \rightleftharpoons K^+ + OH^- + HCN$

$$1-h \qquad\qquad\qquad h \qquad h$$

BOH যেহেতু তীব্র ক্ষার, অতএব ধরিয়া লওয়া যাইতে পারে যে, উহা জলীয় দ্রবণে পুরাপুরি আয়নায়িত অবস্থায় থাকে, এবং HA অ্যাসিডটি মৃদু অ্যাসিড বলিয়া, বিশেষতঃ BA লবণের যথেষ্ট মাত্রায় তড়িৎবিয়োজনের পরিপ্রেক্ষিতে, উহাকে প্রায় পুরাপুরি অবিয়োজিত মনে করা যাইতে পারে।

ভর-ক্রিয়া সূত্র হইতে আমরা পাই ঃ $\dfrac{[OH^-] \times [HA]}{[A^-] \times [H_2O]} = K_h$

যেহেতু জলের সক্রিয় ভর, $[H_2O]$ ধ্রুবক, অতএব —

$$K_h = \frac{[OH^-] \times [HA]}{[A^-]} = \frac{[\text{মুক্ত ক্ষার}] \times [\text{মুক্ত অ্যাসিড}]}{[\text{অনার্দ্রবিশ্লেষিত লবণ}]} \quad \ldots \quad (17.7)$$

K_h ধ্রুবকটিকে লবণের আদ্র'বিশ্লেষণ-ধ্রুবক (hydrolysis constant) বলা হয়।

উপরোক্ত সাম্যাবস্থা ব্যতীত দ্রবণে আরও দুইটি সাম্যাবস্থা বর্তমান, যথা—

(i) $[H^+] \times [OH^+] = K_w \ldots$; (ii) $\dfrac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]} = K_a$

উল্লিখিত সমীকরণ দুইটিতে K_w হইল জলের আয়নীয় গুণফল (৫৭৬ পৃষ্ঠা) এবং K_a হইল মৃদু অ্যাসিড, HA-র বিয়োজন-ধ্রুবক (৩৭৩ পৃষ্ঠা)।

$$\therefore \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-] \times [HA]}{[A^-]} = \frac{(\text{মুক্ত ক্ষার}) \times (\text{মুক্ত অ্যাসিড})}{(\text{অনাদ্র'বিশ্লেষিত লবণ})} = K_h (17.8)$$

অর্থাৎ, লবণের আদ্র'বিশ্লেষণ ধ্রুবক (K_h) জলের আয়নীয় গুণফল ও মৃদু অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবকের অনুপাতের সমান। ব্রনস্টেড্ তত্ত্বের

সহিত ইহা বেশ সঙ্গতিপূর্ণ কারণ আর্দ্রবিশ্লেষণ জল ও মৃদু অ্যাসিডের মধ্যে প্রোটনের বণ্টন ক্রিয়ারই অভিব্যক্তি মাত্র।

ধরা যাক, V লিটার দ্রবণে 1 মোল পরিমাণ BA লবণ আছে (অর্থাৎ, $c=1/V$) এবং উহার আর্দ্রবিশ্লেষণ-মাত্রা (Degree of hydrolysis, অর্থাৎ, যে ভগ্নাংশ পরিমাণ লবণ আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়) হইল h। তাহা হইলে, অনায়নিত লবণের মোল-সংখ্যা $= 1-h$, এবং মুক্ত অ্যাসিড ও মুক্ত ক্ষার উভয়েরই মোল-সংখ্যা হইল h।

$$\therefore \quad K_h = \frac{[OH^-]\times[HA]}{[A^-]} = \frac{\frac{h}{V}\times\frac{h}{V}}{\frac{1-h}{V}} = \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2c}{1-h} \quad (17.9)$$

$$\therefore \quad \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2c}{(1-h)} = K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \ldots \quad \ldots \quad (17.10)$$

উদাহরণ 5. দশমাংশ-নর্মাল মাত্রার KCN দ্রবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ-মাত্রা গণনা কর। HCN-এর বিয়োজন-ধ্রুবক 7.2×10^{-10} এবং জলের আয়নীয় গুণফল 10^{-14}।

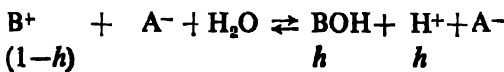
$$\frac{h^2c}{(1-h)V} = K_h = \frac{K_w}{K_a}, \text{ অর্থাৎ, } \frac{h^2\times0.1}{(1-h)} = \frac{10^{-14}}{7.2\times10^{-10}}$$

হর রাশির (numerator) h-এর মান অগ্রাহ্য করিয়া উপরোক্ত সমীকরণটিকে সমাধান করিলে আমরা পাই : $h^2\times0.1 = 1.39\times10^{-4}$

$$h = 1.18\times10^{-2} = 1.18\%$$

(ii) ক্যাটায়নীয় আর্দ্রবিশ্লেষণ (মৃদু ক্ষার ও তীব্র অ্যাসিডের লবণ) : কপার সালফেট, ফেরিক্ ক্লোরাইড, অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড, ইত্যাদি এই ধরণের লবণের উদাহরণ। পূর্বোক্ত ক্ষেত্রের ঠিক অনুরূপ যুক্তি এই ক্ষেত্রেও প্রযোজ্য ; একমাত্র পার্থক্য এই যে, এই ক্ষেত্রে অ্যাসিডের পরিবর্তে ক্ষারটি মৃদু প্রকৃতিবিশিষ্ট। সাধারণভাবে, একটি মৃদু ক্ষার BOH ও একটি তীব্র অ্যাসিড HA হইতে উদ্ভূত BA লবণের জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$\underset{(1-h)}{B^+} + A^- + H_2O \rightleftharpoons \underset{h}{BOH} + \underset{h}{H^+} + A^-$$

যেমন, $NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$

$$\therefore \; K_h = \frac{[H^+]\times[BOH]}{[B^+]} = \frac{[\text{মুক্ত অ্যাসিড}]\times[\text{মুক্ত ক্ষার}]}{[\text{অনার্দ্রবিশ্লেষিত লবণ}]} \quad \ldots \quad (17.11)$$

দ্রবণে উপরোক্ত সাম্যাবস্থাটি ব্যতীত নিম্নলিখিত দুইটি সাম্যাবস্থাও বর্তমান :

$$[H^+]\times[OH^-] = K_w \; ; \; \frac{[B^+]\times[OH^-]}{[BOH]} = K_b \text{ (বিয়োজন-ধ্রুবক),}$$

$$\therefore \quad \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+] \times [BOH]}{[B^+]} = K_h \text{ (আর্দ্রবিশ্লেষণ-ধ্রুবক) ।}$$

যদি V লিটার দ্রবণে এক মোল পরিমাণ লবণ থাকে এবং লবণটির আর্দ্রবিশ্লেষণ-মাত্রা যদি h হয়, তাহা হইলে B^+, H^+ ও BOH-এর গাঢ়ত্ব হইবে যথাক্রমে $\frac{1-h}{V}$, $\frac{h}{V}$ ও $\frac{h}{V}$ ।

$$\therefore \quad K_h = \frac{[H^+] \times [BOH]}{[B^+]} = \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2 c}{1-h} \text{ (যেহেতু, } c = 1/V)$$

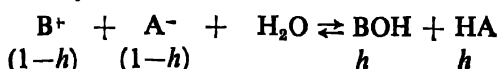
$$\therefore \quad \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2 c}{1-h} = K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (17.12)$$

উদাহরণ 6. শতাংশ-নর্মাল অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ-মাত্রা গণনা কর। অ্যামোনিয়ার বিযোজন-ধ্রুবক 4×10^{-5} এবং জলের আয়নীয় গুণফল 1×10^{-14} ।

$$\frac{h^2 c}{1-h} = K_h = \frac{K_w}{K_b} \text{, অর্থাৎ, } \frac{h^2 \times 0.01}{1-h} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4 \times 10^{-5}}$$

$\therefore \; h = 1.58 \times 10^{-4}$, অর্থাৎ শতকরা 0.0158 ভাগ।

(iii) মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ : এই জাতীয় লবণের উদাহরণ হইল অ্যানিলিন অ্যাসিটেট, অ্যামোনিয়াম অ্যাসিটেট, ফেরিক ফরমেট, ইত্যাদি। সাধারণভাবে, একটি মৃদু ক্ষার BOH ও একটি মৃদু অ্যাসিড HA হইতে উদ্ভূত, BA লবণের ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$\underset{(1-h)}{B^+} + \underset{(1-h)}{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{h}{BOH} + \underset{h}{HA}$$

$$K_h = \frac{[BOH] \times [HA]}{[B^+] \times [A^-]} = \frac{[\text{মুক্ত অ্যাসিড}] \times [\text{মুক্ত ক্ষার}]}{[\text{অনার্দ্রবিশ্লেষিত লবণ}]^2} \quad \ldots \quad (17.13)$$

উপরন্তু, দ্রবণে নিম্নলিখিত তিনটি সাম্যাবস্থাও বর্তমান :

$$\frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_a \; ; \; \frac{[OH^-] \times [B^+]}{[BOH]} = K_b \; ; \; [H^+] \times [OH^-] = K_w$$

$$\therefore \quad \frac{K_w}{K_a \times K_b} = \frac{[HA] \times [BOH]}{[B^+] \times [A^-]} = \frac{h^2}{(1-h)^2} = K_h$$

$$\text{অর্থাৎ,} \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \times K_b}} \quad \ldots \quad (17 \cdot 14)$$

সুতরাং, এই ক্ষেত্রে লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ-মাত্রা উহার গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না। কিন্তু লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই ক্ষেত্রেও দ্রবণটি প্রশম প্রকৃতিবিশিষ্ট হয় না ; K_a-র মান K_b অপেক্ষা বেশী বা কম হইলে দ্রবণটি যথাক্রমে আম্লিক বা ক্ষারীয় হইবে এবং কেবলমাত্র যে-ক্ষেত্রে K_a ও K_b-র মান পরস্পর সমান সেই ক্ষেত্রে দ্রবণটির প্রকৃতি প্রশম হইবে।

আর্দ্রবিশ্লেষণ পরিমাপের পরীক্ষামূলক পদ্ধতি (**Experimental Determination of Hydrolysis**) **:** অনুঘটনের হার কিংবা তড়িৎপরিবাহিতা পরিমাপ করিয়া h ও K_h মোটামুটি পরিমাপ করা সম্ভব। কিন্তু সাধারণতঃ pH নির্ণয় করিয়া আর্দ্রবিশ্লেষণ-ধ্রুবক পরিমাপ করা হয় (উদাহরণ 8 দ্রষ্টব্য)।

উদাহরণ 8. অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের 0.1 (N) দ্রবণের pH 5·4। উহার আর্দ্রবিশ্লেষণ-ধ্রুবক গণনা কর।

$pH=5.4$; $\therefore$ $[H^+]=10^{-5.4}$, $c=0.1$ ও $h=$ আর্দ্রবিশ্লেষণ-মাত্রা।

$[H^+]=hc$ সমীকরণে $[H^+]$ ও c-এর উপরোক্ত মান বসাইলে আমরা পাই :

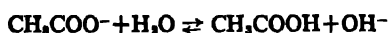
$$h=\frac{[H^+]}{c}=\frac{10^{-5.4}}{0.1}=10^{-4.4}$$

$$\therefore\quad K_h=\frac{h^2c}{1-h}=\frac{10^{-8.8}\cdot 0.1}{1-10^{-4.4}}=10^{-9.8}$$

$$=10^{0.2}\times10^{-10}=1.6\ \ 10^{-10}$$

উদাহরণ 9. অ্যামোনিয়া ও অ্যাসেটিক অ্যাসিড উভয়েরই বিয়োজন-ধ্রুবক 1×10^{-5}। নিম্নলিখিত দ্রবণসমূহে H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব ও pH গণনা কর :—(ক) 5 সি. সি. N/10 অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও 5 সি. সি. N/10 কস্টিক সোডার মিশ্রণ, (খ) 5 সি. সি. N/10 অ্যামোনিয়া ও 5 সি. সি. N/10 হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের মিশ্রণ, (জলের আয়নীয় গুণফল 1×10^{-14})।

(ক) উৎপন্ন দ্রবণটি সোডিয়াম অ্যাসিটেটের N/20 (0.05 N) দ্রবণ এবং উহার আর্দ্রবিশ্লেষণ ক্রিয়া নিম্নরূপ :

$$CH_3COO^-+H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH+OH^-$$

$\dfrac{h^2c}{1-h}=K_h=\dfrac{K_w}{K_a}$ সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$\frac{h^2\times0.05}{1-h}=\frac{10^{-14}}{10^{-5}}=10^{-9}$$

হর রাশিতে h-এর মান অগ্রাহ্য করিলে আমরা পাই :

$$h^2=2\times10^{-8},\ \text{অর্থাৎ},\ h=1.41\times10^{-4}$$

$$\therefore\quad [OH^-]=hc=1.41\times0.05\times10^{-4}=7.05\times10^{-6}$$

$$\therefore\quad [H^+]=K_w/[OH^-]=10^{-14}/7.05\times10^{-6}=1.42\times10^{-9}$$

$$\therefore\quad pH=9-\log 1.42=8.25$$

(খ) উৎপন্ন দ্রবণটি অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের N/20 (= 0.05N) দ্রবণ।

$$\frac{h^2\times0.05}{1-h}=K_h=\frac{Kw}{K_b}=\frac{10^{-14}}{10^{-5}}\ ।\qquad h=1.41\times10^{-4}$$

$$[H^+]=h/V=h\times c=1.41\times0.05\times10^{-4}=0.705\times10^{-5}=7.05\times10^{-6}$$

$$pH=6-\log 7.05=5.16$$

দ্রাব্যতা-গুণফল

(Solubility Product)

সাধারণ আলোচনা (Introduction) : সাধারণতঃ কোন পদার্থের দ্রাব্যতা অপর কোন দ্রাব্য পদার্থের উপস্থিতির ফলে অতি সামান্য পরিবর্তিত হয়, কিন্তু সম-আয়নবিশিষ্ট তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে ইহার উল্লেখযোগ্য ব্যতিক্রম ঘটে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, 30°C তাপমাত্রায় 1 লিটার জলে 12 গ্রাম লেড ক্লোরাইড দ্রবীভূত হইতে পারে ; কিন্তু 1 লিটার নর্মাল পটাশিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে মাত্র 0.5 গ্রাম পরিমাণ লেড ক্লোরাইড দ্রবীভূত হয়। ইহা অবশ্য বিশেষ ভাবে লক্ষণীয় যে, বিশুদ্ধ জলের তুলনায় পটাশিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে সম-আয়নবিহীন কোন দ্রাব্য পদার্থ, যথা লেড সালফেটের দ্রাব্যতা শতকরা 5 বা 10 ভাগের বেশী পরিবর্তিত হয় না। দ্রাব্যতা-গুণফল নীতির ভিত্তিতে ইহার সঠিক ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে।

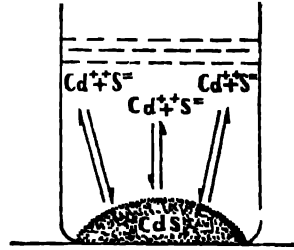
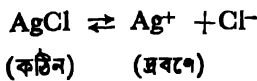



Fig. 97—আয়ন ও অধঃক্ষেপের সাম্যাবস্থা

দ্রাব্যতা-গুণফল নীতি (Solubility Product Principle) : মৃদু তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ ব্যতীত অন্যান্য পদার্থের তড়িৎবিয়োজনের ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রটি যদিও সঠিকভাবে প্রযোজ্য হয় না (৩৬২ ও ৩৭২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য), কিন্তু স্বল্প-দ্রবণীয় লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণের ক্ষেত্রে ইহা যথেষ্ট সঠিকভাবে খাটে। উদাহরণস্বরূপ, সিলভার ক্লোরাইডের সম্পৃক্ত দ্রবণের ক্ষেত্রে তড়িৎবিয়োজন ক্রিয়া নিম্নলিখিত রূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\underset{\text{(কঠিন)}}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{\text{(দ্রবণে)}}{Ag^+ + Cl^-}$$

ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$\frac{[Ag^+] \times [Cl^-]}{[AgCl]} = K \text{ ; অর্থাৎ } [Ag^+] \times [Cl^-] = K \times (AgCl)$$

কঠিন সিলভার ক্লোরাইডের গাঢ়ত্ব বস্তুতঃপক্ষে ধ্রুবক, এবং প্রচলিত রীতি অনুযায়ী (পৃঃ ৩২৯) উহার মান একক ধরিয়া লওয়া হয়, অর্থাৎ [AgCl] = 1।

$$\therefore \quad [Ag^+] \times [Cl^-] = K_s = \text{ধ্রুবক} \qquad \dots \qquad \dots \qquad (17.15)$$

K_s ধ্রুবকটিকে বলা হয় সিলভার ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল (solubility

product)। 17.15 নং সমীকরণের তাৎপর্য এই যে, স্থির অপরিবর্তিত তাপমাত্রায় AgCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণে Ag^+ আয়ন ও Cl^- আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফল সর্বদা ধ্রুবক হইয়া থাকে এবং উহার মান পৃথক পৃথকভাবে Ag^+ আয়ন বা Cl^-আয়নের নিজ-নিজ গাঢ়ত্বের উপর কোনভাবেই নির্ভরশীল নহে।

ধরা যাক, কোন স্বল্প দ্রবণীয় লবণ BA-র দ্রাব্যতা হইল s মোল/লিটার ; তাহা হইলে সম্পৃক্ত দ্রবণে দ্রবীভূত লবণটি সম্পূর্ণ মাত্রায় বিয়োজিত হইতেছে ধরিয়া লইলে B^+ ও A^- আয়ন উভয়েরই গাঢ়ত্ব হইবে প্রতি লিটারে s গ্রাম-আয়ন।

$\therefore$ দ্রাব্যতা-গুণফল, $K_s = [B^+] \times [A^-] = s^2$ ... (17.16)

অর্থাৎ, স্বল্প-দ্রবণীয় দ্বি-আয়নীয় তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রাব্যতা-গুণফল বিশুদ্ধ জলে উহার দ্রাব্যতার মানের (মোল / লিটার এককে প্রকাশিত) বর্গের সমান।

যথা, 20°C তাপমাত্রায় জলে AgCl-এর দ্রাব্যতা 1.3×10^{-5} মোল/লিটার ; সুতরাং, উহার দ্রাব্যতা-গুণফল, $K_s = (1.3 \times 10^{-5})^2$ অর্থাৎ, 1.7×10^{-10}।

দুইয়ের অধিক আয়নে বিয়োজিত লবণ (Salts ionising into more than two ions) : A_xB_y ধরণের লবণ জলীয় দ্রবণে নিম্নলিখিতরূপে বিয়োজিত হয় :

$$A_xB_y \rightleftharpoons xA^+ + yB^-$$

$\therefore$ দ্রাব্যতা-গুণফল, $K_s = [A^+]^x \times [B^-]^y$ ... (17.17)

সুতরাং, কোন লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণে উহার সংগঠক আয়নসমূহের গাঢ়ত্বের সর্বোচ্চ গুণফলকে লবণটির দ্রাব্যতা-গুণফল বলা হয় ; অবশ্য এক মোল লবণের বিয়োজনে যত গ্রাম-আয়ন পরিমাণ কোন নির্দিষ্ট আয়ন উৎপন্ন হয় তাহার গাঢ়ত্বকে সেই ঘাতে উন্নীত করা প্রয়োজন। স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, লবণের দ্রাব্যতা-গুণফলের মান কেবল কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়ই নির্দিষ্ট থাকে।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : দ্রাব্যতা-গুণফল সম্পর্কিত গণনাদিতে যে কোন আয়নের গাঢ়ত্বকে গ্রাম-আয়ন/লিটার, অর্থাৎ সংকেত-ওজন/লিটার-এককে প্রকাশ করাই প্রচলিত রীতি, গ্রাম-তুল্যাংক/লিটার এককে নহে (নিম্নের উদাহরণগুলি দ্রষ্টব্য)।

উদাহরণ 10. ক্যালসিয়াম কার্বনেটের দ্রাব্যতা 0.0305 গ্রাম/লিটার। উহার দ্রাব্যতা-গুণফল গণনা কর।

$CaCO_3$-র আণবিক ওজন=100

$\therefore$ দ্রাব্যতা, $s = 0.0305$ গ্রাম/লিটার$= 3.05 \times 10^{-4}$ মোল (সংকেত-ওজন) / লিটার।

$\therefore$ দ্রাব্যতা-গুণফল, $K_s = s^2 = 9.3 \times 10^{-8}$

উদাহরণ 11. CaF_2-এর দ্রাব্যতা 0.0002 মোল/লিটার। উহার দ্রাব্যতা-গুণফল গণনা কর।

যেহেতু 1 অণু CaF_2-র বিয়োজনে 1টি Ca^{++} আয়ন ও 2টি F^- আয়ন উৎপন্ন হয়, অতএব $[Ca^{++}]=0.0002$ গ্রাম-আয়ন/লিটার ও $[F^-]=0.0004$ গ্রাম-আয়ন/লিটার।

∴ দ্রাব্যতা-গুণফল $=[Ca^{++}]\times[F^-]^2=0.0002\times(0.0004)^2=3.2\times10^{-11}$

প্রকৃত দ্রাব্যতা-গুণফল (True Solubility Product): 17.15 নং সমীকরণে যদিও বলা হইয়াছে যে, সিলভার ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল হইল উহার সম্পৃক্ত দ্রবণে Ag^+ আয়ন ও Cl^- আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফলের সমান, কিন্তু প্রকৃতপক্ষে এইরূপ সংজ্ঞা কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে সঠিক। দ্রাব্যতা-গুণফলের সঠিক সংজ্ঞায় গাঢ়ত্বের পরিবর্তে অ্যাকটিভিটি (activity) ব্যবহার করা প্রয়োজন, যথা :—

$$aAg^+\times aCl^- = K_s \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad (17.18)$$

'a' চিহ্ন দ্বারা অ্যাকটিভিটি নির্দেশ করা হইয়াছে। যেহেতু, $a=\gamma c$($\gamma=$ অ্যাকটিভিটি গুণাংক ও $c=$গাঢ়ত্ব), অতএব 17.18 নং সমীকরণটিকে লেখা যাইতে পারে :

$$K_s=[Ag^+]\ \gamma Ag^+\times[Cl^-]\ \gamma Cl^- \quad \cdots \quad (17.19)$$

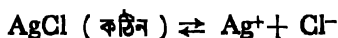
অন্য কোন লবণের ক্ষেত্রে যে সমীকরণ প্রযোজ্য হইবে তাহা অনুরূপভাবে সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে।

দ্রাব্যতার উপর লবণের প্রভাব (Salt Effect on Solubility): AgCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণে সম-আয়নবিহীন অপর কোন লবণ, যথা KNO_3, যুক্ত করিলে লক্ষ্য করা যায় যে, আরও AgCl দ্রবীভূত হইতেছে। ইহা অতি সহজেই ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। ডিবাই-হাকেল সমীকরণ (Debye-Huckel Equation) হইতে আমরা জানি, দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা বৃদ্ধি করিলে লবণের গড় অ্যাকটিভিটি গুণফল (activity product) হ্রাস পায়। এই কারণে KNO_3 সংযোগের ফলে 17.19 নং সমীকরণের γ-পদগুলির মান হ্রাস পায়। সুতরাং, K_s-এর মান অপরিবর্তিত রাখিতে হইলে গাঢ়ত্ব পদ দুইটির গুণফল $[Ag^+]\times[Cl^-]$ বৃদ্ধি পাইতে হইবে। সুতরাং, **সম-আয়ন-বিহীন যে-কোন লবণ সংযোগের ফলে স্বল্প-দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায়।** ইহাকে লবণায়ন ক্রিয়া (salt effect, salting-in) বলা হয়। জলে অতি স্বল্প দ্রবণীয় অনেক প্রোটিন এইরূপ লবণায়ন ক্রিয়ার ফলে কোন-কোন লবণের দ্রবণে যথেষ্ট মাত্রায় দ্রবীভূত হয়।

সম-আয়ন ক্রিয়া (Common Ion Effect): কোন স্বল্প-দ্রবণীয় লবণের জলীয় দ্রবণে সম-আয়নবিশিষ্ট অপর কোন লবণ যুক্ত করিলে ভর-ক্রিয়া সূত্র হেতু

প্রথমোক্ত লবণটির দ্রাব্যতা হ্রাস পাইয়া থাকে। (৩১৬ এবং ৩৮৫ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য; বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থ সংযোগের ফলাফল)।

17.15 ও 17.16 নং সমীকরণদ্বয়ের সাহায্যে এইরূপ দ্রাব্যতা হ্রাসের মাত্রা যথেষ্ট সঠিকভাবে গণনা করা যাইতে পারে। AgCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণে KCl যুক্ত করিলে Cl^- আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধিহেতু,

$$AgCl \text{ (কঠিন) } \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

সাম্যাবস্থাটি বাম পার্শ্বে স্থানান্তরিত হইবে (অর্থাৎ, কিছু পরিমাণ AgCl অধঃক্ষিপ্ত হইবে)। কিন্তু, এই পরিবর্তিত অবস্থাতেও $[Ag^+] \times [Cl^-] = K_s (= s^2)$ সমীকরণটি অবশ্যই প্রযোজ্য হইতে হইবে। AgCl-এর দ্রাব্যতার নূতন মান যদি s' হয়, তাহা হইলে লবণটি যেহেতু পুরাপুরি বিয়োজিত, অতএব সম্পৃক্ত দ্রবণে Ag^+ ও Cl^- আয়নের গাঢ়ত্বের অন্তিম মান হইবে যথাক্রমে s' ও $(s'+c)$। কিন্তু, দ্রবণে Ag^+ ও Cl^- আয়নদ্বয়ের উৎস যাহাই হউক না কেন, উহাদের গাঢ়ত্বের গুণফল AgCl লবণের দ্রাব্যতা-গুণফলের অবশ্যই সমান হইতে হইবে। সুতরাং লেখা যাইতে পারে:

$$(s') \times (s'+c) = K_s = s^2 \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (17.20)$$

এই সমীকরণে প্রত্যেকটি গাঢ়ত্ব-পদকে মোল/লিটার বা গ্রাম-আয়ন/লিটার এককে প্রকাশ করিতে হইবে। অধিকতর জটিল ধরণের অন্যান্য লবণের ক্ষেত্রে যে সমীকরণ প্রযোজ্য, তাহা অনুরূপভাবে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে।

উদাহরণ 12. জলে লেড সালফেটের দ্রাব্যতা 1.03×10^{-4}। শতাংশ-নর্মাল সালফিউরিক অ্যাসিড দ্রবণে উহার দ্রাব্যতা গণনা কর।

দ্রাব্যতা গুণফল, $K_s = s^2 = (1.03 \times 10^{-4})^2 = 1.06 \times 10^{-8}$; $c = 0.01 \text{ (N)} = 0.005$ মোলার।

$s' \times (s'+c) = s^2$ সমীকরণে উল্লিখিত মান বসাইলে আমরা পাই:

$s' \times (s'+0.005) = 1.06 \times 10^{-8}$

s'-এর মান 0.005-এর তুলনায় যেহেতু নিতান্তই নগণ্য, অতএব দ্বিতীয় পদের s'-কে অগ্রাহ্য করিলে আমরা পাই: $s' = 2.1 \times 10^{-6}$। সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, দ্রাব্যতার মানের যথেষ্ট পরিবর্তন ঘটে।

দ্রাব্যতা-গুণফল ও বিশ্লেষণী রসায়ন

(Solubility Product and Analytical Chemistry)

অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া ও দ্রাব্যতা-গুণফল (Precipitation and Solubility Product): বিশ্লেষণী রসায়নে দ্রাব্যতা-গুণফল নীতির গুরুত্ব অপরিসীম, কারণ

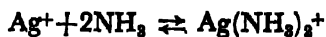
যে-কোন প্রকার অধঃক্ষেপণ ক্রিয়াই এই নীতি দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হইয়া থাকে। যেমন, উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, কিউপ্রাস্ (Cu^+) লবণের দ্রবণে যদি ক্রমশঃ অধিক পরিমাণে ক্লোরাইড আয়ন যুক্ত করা হইতে থাকে, তাহা হইলে দ্রবণে Cu^+ ও Cl^- আয়নদ্বয়ের গাঢ়ত্বের গুণফল, অর্থাৎ $[Cu^+] \times [Cl^-]$-এর মান কিউপ্রাস ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল অপেক্ষা অধিক হইবামাত্র CuCl লবণটির অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া শুরু হয়। আরও ক্লোরাইড আয়ন যুক্ত করিলে কিউপ্রাস ক্লোরাইড লবণ ক্রমশঃ এই রূপভাবে অধঃক্ষিপ্ত হইতে থাকে যাহাতে দ্রবণে $[Cu^+] \times [Cl^-]$এর মান কিউ-প্রাস ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা-গুণফলে স্থির অপরিবর্তিত থাকে। সুতরাং, ক্লোরাইড আয়নের গাঢত্ব বৃদ্ধি করিলে দ্রবণে অবশিষ্ট Cu^+ আয়নের গুরুত্ব হ্রাস পায়, এবং অতিরিক্ত পরিমাণ অধঃক্ষেপক আয়ন (এই ক্ষেত্রে Cl^- আয়ন) যুক্ত করিয়া দ্রবণে অবশিষ্ট কিউপ্রাস আয়নের গাঢ়ত্বকে অতি নগণ্য মাত্রায় আনা যায়। যে-কোন প্রকার মাত্রিক বিশ্লেষণে অতিরিক্ত পরিমাণ অধঃক্ষেপক পদার্থ যুক্ত করিবার ইহাই মূল কারণ। বিশ্লেষণী রসায়নের বিভিন্ন পদ্ধতির কার্যপ্রণালী ব্যাখ্যায় অধঃক্ষেপণ ক্রিয়ার এইরূপ চিত্র অত্যন্ত সহায়ক।

গ্রুপ I : অদ্রবণীয় ক্লোরাইড : সিলভার, লেড ও মারকিউরিয়াস মারকারি এই গ্রুপের অন্তর্ভুক্ত, কারণ উহাদের ক্লোরাইড লবণ জলে প্রায় অদ্রবণীয় এবং অন্যান্য সাধারণ ধাতুর লবণ জলে দ্রবণীয়। 20°C তাপ-মাত্রায় এই লবণগুলির দ্রাব্যতা-গুণফলের মান নিম্নে তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে।

লবণ	দ্রাব্যতা, s মোল/লিটার	দ্রাব্যতা-গুণফল, K_s
AgCl	$1\ 3 \times 10^{-5}$	$[Ag^+] \times [Cl^-] = 1\ 8 \times 10^{-10}$
Hg_2Cl_2	9×10^{-7}	$[Hg_2^{++}] \times [Cl^-]^2 = 1.1 \times 10^{-18}$
$PbCl_2$	3.9×10^{-2}	$[Pb^{++}] \times [Cl^-]^2 = 1.7 \times 10^{-4}$

উপরের তালিকা হইতে এই তিনটি ধাতুর ক্লোরাইড লবণ হিসাবে অধঃক্ষেপণ-ক্রিয়া মাত্রিক ভিত্তিতে বুঝা যাইতে পারে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, $PbCl_2$-এর K_s-এর মান অপর লবণ দুইটির K_s-এর মান অপেক্ষা অনেক বেশী এবং এই কারণেই Hg_2Cl_2 ও AgCl মোটামুটিভাবে প্রায় সম্পূর্ণ মাত্রায় অধঃক্ষিপ্ত হইলেও $PbCl_2$-এর অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া তুলনামূলকভাবে অনেক বেশী মাত্রায় অসম্পূর্ণ থাকে।

AgCl জলে অতি স্বল্প দ্রবণীয় হইলেও অ্যামোনিয়ায় যথেষ্ট দ্রবণীয়। Ag^+ আয়নের সহিত NH_3-র বিক্রিয়ায় জলে দ্রবণীয় একটি জটিল আয়ন উৎপন্ন হইবার ফলেই এইরূপ ঘটে :

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

উল্লিখিত বিক্রিয়াটির সাম্য-ধ্রুবকের মান (ইহার অন্যোন্যককে জটিল আয়নটির অস্থায়িত্ব-ধ্রুবক বলা হয়) 1.7×10^7, অর্থাৎ বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা প্রায় পুরাপুরি দক্ষিণ পার্শ্বে অবস্থান করে। অ্যামোনিয়ায় AgCl-এর যথেষ্ট দ্রাব্যতার ইহাই মূল কারণ।

দ্রাব্যতা-গুণফল নীতি প্রয়োগের বিবিধ জটিলতা (Complications in the Application of the Solubility Product Principle) : সরল দ্রাব্যতা-গুণফল নীতির প্রয়োগে প্রায়শঃই বিবিধ প্রকার জটিলতার উদ্ভব ঘটে, যথা :—

(i) আয়নীয় মাত্রার (Ionic Strength) প্রভাব।

(ii) অন্যান্য বিবিধ প্রকার আয়নীয় সাম্যাবস্থার সহাবস্থান—প্রধানতঃ আর্দ্র-বিশ্লেষণ ও জটিল আয়ন গঠন।

উল্লিখিত উভয় কারণেই লবণের দ্রাব্যতার প্রকৃত মান উহার তাত্ত্বিক মান (17.16 ও 17.17 নং সমীকরণ) অপেক্ষা অধিক হইবার প্রবণতা দেখা দেয়। আয়নীয় মাত্রার প্রভাব পূর্বেই আলোচনা করা হইয়াছে (৫৮৭ পৃষ্ঠা)। দ্রবণে অন্যান্য সাম্যাবস্থার প্রভাব $PbCl_2$-এর পূর্বোল্লিখিত তালিকা হইতে সহজেই বুঝা যাইতে পারে ; এই তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, $PbCl_2$-এর দ্রাব্যতার প্রকৃত মান উহার তাত্ত্বিক মান অপেক্ষা অধিক ($4s^3 > K_s$)। ইহার কারণ, দ্রবণস্থিত লেড আয়নের যথেষ্ট ভগ্নাংশ লেড আয়নরূপে না থাকিয়া আর্দ্র-বিশ্লেষণের ফলে $Pb(OH)^+$ আয়নরূপে থাকে এবং ফলতঃ এই পরিমাণ লেড আয়ন $PbCl_2$-র দ্রাব্যতা-গুণফলে কোনরূপ অংশগ্রহণ করে না। এই প্রসঙ্গে আর একটি উদাহরণ আলোচনা করা যাইতে পারে। ক্লোরাইড আয়ন দ্বারা সিলভার আয়নের অধঃক্ষেপণকালে খুব বেশী অতিরিক্ত পরিমাণ ক্লোরাইড আয়ন যুক্ত করা অবাঞ্ছনীয়, কারণ তাহা হইলে নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থা অনুযায়ী ($AgCl + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$) AgCl দ্রবীভূত হইবার প্রবণতা দেখা দেয়। বহু ক্ষেত্রেই এইরূপ বিবিধ জটিলতার উদ্ভব হয় এবং এই কারণে অনেক ক্ষেত্রেই লক্ষ্য করা যায় যে, দ্রাব্যতার প্রকৃত মান উহার তাত্ত্বিক মান, অর্থাৎ দ্রাব্যতা-গুণফলের বর্গমূল (17.16 নং সমীকরণ) অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে (পরবর্তী তালিকা দ্রষ্টব্য)।

গ্রুপ পৃথগীকরণে H_2S-এর প্রয়োগ (Application of H_2S in Group Seperation) : জলীয় দ্রবণে হাইড্রোজেন সালফাইড মৃদু অ্যাসিডরূপে তড়িৎ-বিয়োজিত হয় : $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$; $K_a = 1.1 \times 10^{-22}$; $pK_1 = 7.04$; $pK_2 = 14.92$)। এখন, সাধারণ চাপ ও তাপমাত্রায় জলে H_2S-এর দ্রাব্যতা মোটামুটি-

ভাবে 0.1 মোল/লিটার; অর্থাৎ 0.1 মোলার। সুতরাং, নিম্নলিখিত (*ii*) নং সমীকরণ হইতে S^{--} আয়নের গাঢ়ত্ব পাওয়া যাইতে পারে।

$$(i)\ \frac{[H^+]^2 \times [S^{--}]}{[H_2S]} = 1.1 \times 10^{-22}\ ;\ (ii)\ [S^{--}] = \frac{1 \cdot 1 \times 10^{-23}}{[H^+]^2}$$

সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, সালফাইড আয়নের গাঢ়ত্ব দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রার উপর নির্ভরশীল এবং দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রা একদিকে মোটামুটিভাবে নর্মাল অ্যাসিড হইতে অন্যদিকে অত্যধিক ক্ষারীয় অবস্থায় পরিবর্তিত করিলে দ্রবণের S^{--} আয়নের গাঢ়ত্ব যথেষ্ট মাত্রায় পরিবর্তিত করা যাইতে পারে, প্রতি লিটারে প্রায় 10^{-23} হইতে 1 মোলেরও অধিক।

গ্রুপ II ধাতুসমূহের অধঃক্ষেপণ: স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, কোন দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রা যত অধিক হইবে উহাতে S^{--} আয়নের গাঢ়ত্বও ততই হ্রাস পাইবে। সাধারণতঃ গ্রুপ II ধাতুসমূহকে অধঃক্ষিপ্ত করিতে উহাদের দ্রবণকে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের আপেক্ষিকে 0.3(N) করিয়া অতঃপর উহার মধ্য দিয়া H_2S গ্যাস চালনা করা হয়। এইরূপ দ্রবণে (*ii*) নং সমীকরণ অনুযায়ী S^{--} আয়নের গাঢ়ত্ব মোটামুটিভাবে 10×10^{-23}(M)-এর কাছাকাছি হইয়া থাকে; সুতরাং এই অবস্থায় কেবলমাত্র সেই সকল সালফাইড লবণই অধঃক্ষিপ্ত হইবে যাহাদের দ্রাব্যতা অত্যন্ত স্বল্প। অবশ্য, আর্দ্রবিশ্লেষণ ও অন্যান্য বহুপ্রকার পার্শ্বক্রিয়ার দরুণ প্রকৃত অবস্থা ইহা অপেক্ষা অনেক বেশী জটিল, এবং প্রকৃত অবস্থার সহিত সরল দ্রাব্যতা-গুণফল নীতির কেবল একটি মোটামুটি সামঞ্জস্য পাওয়া যাইতে পারে মাত্র। 25°C তাপমাত্রায় দ্রাব্যতা (s) ও দ্রাব্যতা-গুণফলের (K_s) মান নিম্নলিখিত তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে।

সালফাইড	বর্ণ	দ্রাব্যতা, s (মোল / লিটার)*	দ্রাব্যতা-গুণফল $[M^{++}] \times [S^{--}]$
CdS	হলুদ	3.1×10^{-10}	7.1×10^{-28}
PbS	কালো	2.2×10^{-10}	3.4×10^{-28}
CuS	কালো	2.2×10^{-17}	3.5×10^{-42}
HgS	কালো	2.1×10^{-23}	3×10^{-54}
FeS	কালো	1.3×10^{-8}	3.7×10^{-19}
ZnS	সাদা	3.1×10^{-9}	6.9×10^{-26}
NiS	কালো	4×10^{-10}	1.1×10^{-27}

* লক্ষ্য করিতে হইবে যে, জটিল আয়ন গঠন, আর্দ্র-বিশ্লেষণ ইত্যাদি বিভিন্ন কারণে দ্রাব্যতার মান দ্রাব্যতা-গুণফলের বর্গমূল অপেক্ষা প্রায় সর্বক্ষেত্রেই কিছু বেশী হইয়া থাকে (৩৯০ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

Zn, Mn ইত্যাদি ধাতুর সালফাইড লবণের দ্রাব্যতা-গুণফলের মান তুলনামূলক ভাবে যথেষ্ট বেশী এবং উল্লিখিত অবস্থায় H_2S এত স্বল্প মাত্রায় বিয়োজিত হয় যে, উৎপন্ন সালফাইড আয়নের স্বল্প গাঢ়তার দরুণ দ্রবণে ধাতু আয়ন ও সালফাইড আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফল উহাদের নিজ নিজ দ্রাব্যতা-গুণফল অপেক্ষা অধিক হইতে পারে না এবং এই কারণেই এই ধাতুগুলি এই অবস্থায় অধঃক্ষিপ্ত হয় না।

দ্রবণের মধ্য দিয়া যদি H_2S খুব মন্থর গতিতে চালনা করা হয়, তাহা হইলে বিভিন্ন ধাতুর সালফাইড লবণগুলি উহাদের দ্রাব্যতার বিপরীত ক্রমানুযায়ী অধঃক্ষিপ্ত হইবে ঃ—অর্থাৎ, মারকিউরিক সালফাইড (কালো), কপার সাল্‌ফাইড্ (কালো), আর্সেনিক সালফাইড (হলুদ), অ্যান্টিমনি সালফাইড (কমলা), টিন সালফাইড (হলুদ বা বাদামী), বিসমাথ সালফাইড (গাঢ় বাদামী), লেড সালফাইড (কালো) ও ক্যাডমিয়াম সালফাইড (হলুদ); কারণ দ্রবণে ধাতু আয়ন ও সালফাইড আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফল লবণগুলির দ্রাব্যতা-গুণফলকে এই ক্রমানুযায়ী অতিক্রম করে। অবশ্য, লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, অধঃক্ষেপণ ক্রিয়ার ফলে দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রা বৃদ্ধি পায়, যেমন—$Cd^{++} + H_2S \rightleftharpoons CdS + 2H^+$, এবং ইহার ফলে পরবর্তী অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া ব্যাহত হয়; বিশেষতঃ PbS, CdS, ইত্যাদি যে সালফাইডগুলি ক্রমপর্যায়ের শেষের দিকে অধঃক্ষিপ্ত হয়, তাহাদের ক্ষেত্রে। সুতরাং, অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া আপাতদৃষ্টিতে সমাপ্ত হইবার পর দ্রবণটিকে লঘু করিয়া উহার অ্যাসিড-মাত্রা 0.25 — 0.3(N) HCl-এ হ্রাস করিয়া অতঃপর পুনরায় H_2S চালনা করিলে তবেই PbS ও CdS সম্পূর্ণভাবে অধঃক্ষিপ্ত হইবে।

গ্রুপ III ধাতুসমূহের অধঃক্ষেপণ (Precipitation of Group III metals)ঃ অধঃক্ষিপ্ত সালফাইডসমূহকে পরিস্রাবণ দ্বারা পৃথকীকৃত করিয়া পরিস্রুৎটিকে (filtrate) উত্তপ্ত করিয়া দ্রবীভূত H_2S বিতাড়িত করা হয়, নতুবা পরবর্তী ধাপে উহার সহিত অ্যামোনিয়ার বিক্রিয়ায় S^{--} আয়ন উৎপন্ন হইবে। পরিস্রুৎটিকে এখন অ্যামোনিয়া (0.1N) ও অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড (3N) দ্বারা ক্ষারীয় করা হয় (পরবর্তী অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)। এই অবস্থায় দ্রবণে OH^- আয়নের গাঢ়ত্ব অত্যন্ত স্বল্প হইয়া থাকে; অ্যামোনিয়ার বিয়োজন-ধ্রুবকের মান ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) হইতে সহজেই গণনা করা যায় যে, $[OH^-]=$প্রায় $6 \times 10^{-7}(N)$ (উদাহরণ 14 দ্রষ্টব্য)। OH^- আয়নের এইরূপ স্বল্প গাঢ়ত্ব Fe^{3+}, Al^{3+} ও Cr^{3+}-কে

হাইড্রক্সাইড হিসাবে অধঃক্ষিপ্ত করিবার পক্ষে যথেষ্ট, কিন্তু পরবর্তী গ্রুপগুলির অন্তর্ভুক্ত ধাতুসমূহ এই অবস্থায় অধঃক্ষিপ্ত হইতে পারে না।

অধঃক্ষিপ্ত হাইড্রক্সাইডগুলিকে পৃথক করিবার পর অ্যামোনীয় (ammoniacal) দ্রবণটির মধ্য দিয়া H_2S চালনা করা হয়। ইহার ফলে অ্যামোনিয়াম সালফাইড উৎপন্ন হয় এবং উহার বিয়োজনের ফলে দ্রবণে S^{--} আয়নের এত অধিক গাঢ়ত্ব উৎপন্ন হয় যে, জিংক, কোবাল্ট, নিকেল ও ম্যাঙ্গানিজ ধাতুসমূহ সালফাইড লবণ হিসাবে অধঃক্ষিপ্ত হইয়া থাকে।

উদাহরণ 13. N/100 অ্যাসিডযুক্ত দশমাংশ-নর্মাল Mn^{++} দ্রবণে H_2S চালনা করিলে ম্যাঙ্গানিজ সালফাইড অধঃক্ষিপ্ত হইবে কি ?

(*ii*)নং (পৃ: ৩৯১) সমীকরণে $[H^+]=0.01$ বসাইলে আমরা পাই : $[S^{--}]=10^{-19}$; সুতরাং, প্রদত্ত দ্রবণে $[Mn^{++}]\times[S^{--}]$-এর সর্বোচ্চ মান $0.1\times10^{-19}=10^{-20}$; এই মান MnS-এর দ্রাব্যতা-গুণফল (1.4×10^{-15}) অপেক্ষা প্রায় এক লক্ষ ভাগ কম। অতএব, MnS অধঃক্ষিপ্ত হইবে না।

NH_4OH-এর সহযোগীরূপে NH_4Cl ব্যবহারের প্রয়োজনীয়তা (NH_4Cl as an Adjunct to NH_4OH): NH_4Cl এবং NH_4OH যুক্ত করিলে NH_4^+ সম-আয়নের উপস্থিতি হেতু NH_4OH-এর তড়িৎবিয়োজন-মাত্রা হ্রাস পায় ($NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$) এবং স্বল্পতর $[OH^-]$ বিশিষ্ট একটি বাফার দ্রবণ উৎপন্ন হয়। OH^- আয়নের এইরূপ স্বল্প গাঢ়ত্বও Fe, Al ও Cr-এর হাইড্রক্সাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল অতিক্রম করিবার পক্ষে যথেষ্ট, কিন্তু Mn, Mg বা Ca-এর পক্ষে যথেষ্ট নহে, এবং এই কারণেই অধিক দ্রাব্যতা-গুণফলবিশিষ্ট এই শেষোক্ত হাইড্রক্সাইডগুলি III A গ্রুপে অধঃক্ষিপ্ত হয় না। এই ব্যাপারে সরাসরি দ্রাব্যতা-গুণফল নীতি ছাড়াও জটিল আয়ন গঠনও কিছুটা অংশ গ্রহণ করে।

উদাহরণ 14. 3 (N) NH_4Cl যুক্ত 0.1 (N) অ্যামোনিয়া দ্রবণে OH^- আয়নের গাঢ়ত্ব গণনা কর। অ্যামোনিয়ার বিয়োজন-ধ্রুবক 1.8×10^{-5}।

$$\frac{[NH_4^+]\times[OH^-]}{[NH_4OH]}=1.8\times10^{-5}$$

অ্যামোনিয়া যেহেতু অত্যন্ত স্বল্প মাত্রায় তড়িৎবিয়োজিত হয় অতএব লেখা যাইতে পারে: $[NH_4OH]=0.1$ ও $[NH_4^+]=3$; উল্লিখিত সমীকরণে এই মান বসাইলে আমরা পাই: $[OH^-]=1.8\times10^{-5}\times0.1/3=6\times10^{-7}$।

বিশুদ্ধ NaCl প্রস্তুতি (Preparation of pure NaCl) : সাধারণ লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণে HCl গ্যাস চালিত করিলে সোডিয়াম ক্লোরাইড অধঃক্ষিপ্ত হয়। ইহার কারণ, HCl যুক্ত করিবার ফলে দ্রবণে Cl^--আয়নের গাঢ়ত্ব যথেষ্ট বৃদ্ধি পায় ;

সুতরাং, দ্রবণে $[Na^+] \times [Cl^-]$-এর মান সোডিয়াম ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল হইতে অধিক হইবার ফলে বিশুদ্ধ NaCl অধঃক্ষিপ্ত হয়। $[Ca^{++}]$ এবং $[Mg^{++}]$ আয়নজাত অবিশুদ্ধিগুলি দ্রবণে রহিয়া যায়।

উদাহরণ 15. লেড সালফাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল 3.4×10^{-28}। লেডের কোন লবণের সহস্রাংশ-মোলার দ্রবণ হইতে লেড সালফাইডের অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া সবেমাত্র শুরু করিতে সালফাইড আয়নের কত গাঢ়ত্ব প্রয়োজন? দ্রবণে লেডের লবণটি পুরাপুরি আয়নায়িত অবস্থায় আছে ধরিয়া লও।

Pb^{++} আয়নের গাঢ়ত্ব $= 0.001(M)$।

$[Pb^{++}] \times [S^{--}]$ = দ্রাব্যতা-গুণফল $= 3.4 \times 10^{-28}$

অর্থাৎ, $0.001 \times [S^{--}] = 3.4 \times 10^{-28}$; অর্থাৎ, $[S^{--}] = 3.4 \times 10^{-25}$

উদাহরণ 16. লেডের কোন দ্রবণের 0.001(M) দ্রবণে ন্যূনতম কত পরিমাণ হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড যুক্ত করিলে দ্রবণটিকে H_2S দ্বারা সম্পৃক্ত করিলেও লেড সালফাইড অধঃক্ষিপ্ত হইবে না? H_2S-এর $K_s = 1.1 \times 10^{-23}$ ও PbS-এর $K_s = 3.4 \times 10^{-28}$। হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড ও লেড লবণ পুরাপুরি আয়নায়িত অবস্থায় আছে ধরিয়া লও।

PbS-এর অধঃক্ষেপণ সবেমাত্র শুরু করিতে S^{--} আয়নের গাঢ়ত্ব 3.4×10^{-25} হইতে হইবে (পূর্ববর্তী উদাহরণ দ্রষ্টব্য)। সালফাইড আয়নের এই গাঢ়ত্ব উৎপাদনের জন্য H^+ আয়নের যে গাঢ়ত্ব প্রয়োজন তাহা হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড সরবরাহ করিবে। এখন, $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$-এর ক্ষেত্রে আমরা পাই :

$$[H^+]^2 \times 3.4 \times 10^{-25} = 1.1 \times 10^{-23}$$

অর্থাৎ, $[H^+] = 5.7$ মোল/লিটার।

সুতরাং, 5.7(N) অপেক্ষা অধিক যে-কোন মাত্রার অ্যাসিড লেড সালফাইডের অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া সম্পূর্ণ রোধ করিবে।

উদাহরণ 17. $BaSO_4$-এর দ্রাব্যতা 2.3×10^{-4} গ্রাম/100 সি.সি. জল। 0.2 গ্রাম $BaSO_4$ অধঃক্ষেপকে (ক) 1 লিটার জল ও (খ) 1 লিটার N/100 H_2SO_4 দ্বারা ধৌত করিলে শতকরা কত ভাগ ত্রুটি হইবে তাহা গণনা কর। [Ba :—137.4]

(ক) প্রতি লিটার জলে দ্রবীভূত $BaSO_4$-এর পরিমাণ $= 2.3 \times 10^{-4} \times 10$

$= 2.3 \times 10^{-3}$ গ্রাম

$$\therefore \text{ শতকরা ত্রুটি } = \frac{2.3 \times 10^{-3}}{0.2} \times 100 = 1.15\%।$$

(খ) $BaSO_4$-এর দ্রাব্যতা, $s = 2.3 \times 10^{-3}/233.4$ মোল/লিটার (যেহেতু, আণবিক ওজন $= 233.4$) $= 0.985 \times 10^{-5}$ মোল/লিটার।

দ্রাব্যতা-গুণফল, $K_s = s^2 = 0.971 \times 10^{-10}$

ধরা যাক, 1 লিটার N/100 H_2SO_4-এ x গ্রাম $BaSO_4$ দ্রবীভূত হয়।

$\therefore$ $[Ba^{++}] = x/233.4$ মোল/লিটার।

এখন, সালফেট আয়নের উৎস দুইটি ; প্রথমতঃ দ্রবণে H_2SO_4-এর তড়িৎবিয়োজন ও দ্বিতীয়তঃ,

$BaSO_4$ লবণের বিয়োজন। প্রথম উৎস হইতে দ্রবণে যে পরিমাণ সালফেট আয়ন উৎপন্ন হয় তাহার গাঢ়ত্ব 0.01(N) = ½×0.01 মোলার, এবং দ্বিতীয় উৎস হইতে উৎপন্ন সালফেট আয়নের গাঢ়ত্ব = $x/233.4$ মোলার।

$\therefore$ SO_4^{--} আয়নের মোট গাঢ়ত্ব = $[(x/233.4)+0.01/2]$ গ্রাম-আয়ন/লিটার

$K_s = [Ba^{++}] \times [SO_4^{--}]$ সমীকরণে এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$0.971 \times 10^{-10} = [(x/233.4] \times (x/233.4)+0.005]$$

অর্থাৎ, $x = 4.53 \times 10^{-6}$ গ্রাম

$\therefore$ শতকরা ত্রুটি = $(x/0.02) \times 100 = 0.00227\%$।

উদাহরণ 18 অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবক 1.8×10^{-5}। 0.01(N) অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণের H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব ও pH গণনা কর।

$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K \text{ ; অর্থাৎ } \frac{\alpha^2 \times 0.01}{1-\alpha} = 1.8 \times 10^{-5}$$

হর রাশির α অগ্রাহ্য করিলে আমরা পাই : $\alpha = 4.24 \times 10^{-2}$

$\therefore$ $(H^+) = \alpha/V = \alpha c = 0.01 \times 4.24 \times 10^{-2} = 4.24 \times 10^{-4}$ গ্রাম-আয়ন/লিটার

$pH = -\log [H^+] = -\log (4.24 \times 10^{-4}) = 3.37$ (পৃঃ ৪১৭ ; ২১ নং প্রশ্ন দ্রষ্টব্য)

প্রশ্নমালা

1. অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্র প্রতিপন্ন কর এবং উহার সীমাবদ্ধতা আলোচনা কর। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন-মাত্রা ও বিয়োজন-ধ্রুবক পরীক্ষার দ্বারা নির্ণয় করিবে কিরূপে?

অ্যামোনিয়া দ্রবণের অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্র ধ্রুবক 17×10^{-6}। 25°C তাপমাত্রায় 0.1(M) অ্যামোনিয়া দ্রবণে H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব ও অ্যামোনিয়ার বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর ($K_w = 1 \times 10^{-14}$)। $[1.304 \times 10^{-2} ; 7.7 \times 10^{-11}]$

2. দুইটি অ্যাসিড HA_1 ও HA_2-এর দুইটি দ্রবণের বিয়োজন-মাত্রা যথাক্রমে α_1 ও α_2 এবং বিয়োজন-ধ্রুবক যথাক্রমে K_1 এবং K_2। প্রমাণ কর যে, যদি $[H^+]_1 = [H^+]_2$ হয় তবে তাহারা **সম-হাইড্রিক** (iso-hydric), অর্থাৎ এই দুইটি দ্রবণকে যে কোন পরিমাণে মিশাইলেও অ্যাসিড দুইটির বিয়োজন-মাত্রা পরিবর্তিত হয় না।

[আভাস : মূল দ্রবণ-দুটির ও মিশ্রিত দ্রবণের উপর লঘুতা সূত্র প্রয়োগ কর]

3. (ক) প্রমাণ কর যে, দুইটি মৃদু অ্যাসিডের সম মাত্রার দ্রবণে H^+ আয়নের গাঢ়ত্বের অনুপাত দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল নহে।

(খ) অ্যাসিডদ্বয়ের বিয়োজন-ধ্রুবকের অনুপাত যদি 100 হয়, তাহা হইলে প্রমাণ কর যে অ্যাসিডদ্বয়ের যে-কোন সম মাত্রার দুইটি দ্রবণের pH-এর অন্তরফল একক হইবে।

4. অ্যামোনিয়া ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবকের মান পরস্পর সমান। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের কোন একটি দ্রবণের pH 3.2 হইলে সম মাত্রার অ্যামোনিয়া দ্রবণের pH কত হইবে ($K_w = 10^{-14}$) ? জলের K_w-র একক কি ?

[10.8 ; গাঢ়ত্ব²]

5. *নিম্নলিখিত তথ্যাদি হইতে মনোব্রোমোঅ্যাসেটিক অ্যাসিডের তড়িৎ-বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর :—*

V (লিটার)	32	128	∞
তুল্যাংক পরিবাহিতা, Λ	73.2	130.4	385.9

অ্যাসিডটির বিয়োজন-ধ্রুবকের মান কত ?

[18.9% ; 33.7% ; 1.39 ; 1.35×10^{-3}]

6. প্রমাণ কর যে, যে-কোন মৃদু অ্যাসিডের pH তাহার গাঢ়ত্ব c-এর সঙ্গে নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে সম্পর্কিত—

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c) \quad \dots \quad \dots \quad (17.21)$$

এই সমীকরণের সাহায্যে উদাহরণ 18-এর সমাধান কর।

7. জল স্বল্প মাত্রায় তড়িৎবিয়োজিত হয়—ইহার পরীক্ষামূলক প্রমাণ কি? পরিবাহিতা জল কাহাকে বলে ? রসায়নাগারে ইহা কিরূপে প্রস্তুত করা হয় ?

8. ধরা যাক, বিশুদ্ধ জলের একটি নমুনার সকল H^+ আয়ন ও OH^- আয়ন মুহূর্তের মধ্যে অপসারিত করা হইল। এই জল কি সম্পূর্ণ তড়িৎ-অপরিবাহী হইবে ? বিশদ আলোচনা কর।

9. 25°C তাপমাত্রায় এক সি.সি.-র দশ লক্ষ ভাগের এক ভাগ জলে হাইড্রোজেন আয়নের সংখ্যা গণনা কর ($K_w = 10^{-14}$)। [6 কোটি 3 লক্ষ]

10. তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে জলের আয়নীয় গুণফল বৃদ্ধি পায়। লবণের আর্দ্র-বিশ্লেষণ মাত্রা এবং (i) তীব্র অ্যাসিড ও (ii) তীব্র ক্ষারের লঘু দ্রবণের pH ইহার ফলে কিরূপে প্রভাবিত হয় তাহা আলোচনা কর।

11. সোডিয়াম কার্বনেট দ্রবণ ক্ষারীয় ও কপার সালফেট দ্রবণ আম্লিক কেন তাহা ব্যাখ্যা কর।

12. 0 01(N) দ্রবণে KCN-এর আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা শতকরা 4 ভাগ। উহার আর্দ্রবিশ্লেষণ ধ্রুবকের মান কত ? হাইড্রোসায়ানিক অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবকের সহিত KCN-এর আর্দ্রবিশ্লেষণ ধ্রুবকের সম্পর্ক কি ? [1.66×10^{-5}]

13. "ক্যাটায়নীয় আর্দ্রবিশ্লেষণ ক্ষারীয় দ্রবণে এবং অ্যানায়নীয় আর্দ্র-বিশ্লেষণ আম্লিক দ্রবণে অপেক্ষাকৃত অধিকতর মাত্রায় ঘটিয়া থাকে"—ইহার কারণ কি ?

14. "দ্রাব্যতা-গুণফল" বলিতে কি বুঝ ? দ্বি-আয়নীয় তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রাব্যতা ও দ্রাব্যতা-গুণফলের পারস্পরিক সম্পর্ক কি ? কি কি কারণে এই সরল সম্পর্কটির প্রয়োগ-কালে জটিলতার উদ্ভব হয় ?

বিশ্লেষণী রসায়নের বিভিন্ন বিক্রিয়া ইহা দ্বারা কি ভাবে ব্যাখ্যা করা যায় ?

সিলভার ব্রোমেটের 1 লিটার সম্পৃক্ত দ্রবণে 0.0081 মোল লবণ থাকে। এই দ্রবণে 0.0785 মোল সিলভার নাইট্রেট যুক্ত করা হইল। দ্রবণে উভয় লবণই পুরাপুরি বিয়োজিত অবস্থায় থাকে ধরিয়া লইলে সিলভার ব্রোমেটের দ্রাব্যতার নূতন মান কত হইবে গণনা কর। [0.00081 মোল/লিটার]

15. 28°C তাপমাত্রায় $BaSO_4$-এর দ্রাব্যতা 0.002334 গ্রাম/লিটার। লবণটি পুরাপুরি আয়নায়িত ধরিয়া উহার দ্রাব্যতা-গুণফল গণনা কর।

[1×10^{-10}]

28°C তাপমাত্রায় 1.32 গ্রাম/লিটার মাত্রার অ্যামোনিয়াম সালফেট দ্রবণে বেরিয়াম সালফেটের দ্রাব্যতা কত হইবে ? দ্রবণে উভয় লবণই পুরাপুরি বিয়োজিত হয় ধরিয়া লও (Ba=137.4)। [প্রায় 233×10^{-9} গ্রাম/লিটার]

লেড আয়োডাইড ও লেড ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা যথাক্রমে 0.7 গ্রাম/লিটার ও 3.1×10^{-2} মোল/লিটার। উহাদের দ্রাব্যতা-গুণফল গণনা কর। [1.4×10^{-8}; 1.2×10^{-4}]

16. NH_4OH-এর বিয়োজন-ধ্রুবক 1.8×10^{-5}। ম্যাগনেসিয়াম হাইড্রক্সাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল 1.22×10^{-11}। 50 (N) সি. সি. NH_4OH ও 50 সি, সি. (N)-$MgCl_2$ দ্রবণের মিশ্রণে সর্বনিম্ন কত গ্রাম কঠিন NH_4Cl যুক্ত করিলে $Mg(OH)_2$-এর অধঃক্ষেপটি দ্রবীভূত হইবে ?* ধরিয়া লও যে, কঠিন NH_4Cl দ্রবীভূত করিবার ফলে দ্রবণের আয়তনের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিতেছে না এবং প্রশম লবণ সম্পূর্ণ মাত্রায় তড়িৎবিয়োজিত হইতেছে।

[1.29 (N)NH_4Cl ; 6.89 গ্রাম/100 সি. সি.]

17. অজৈব ক্ষারের আঙ্গিক বিশ্লেষণকালে দ্বিতীয় গ্রুপে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড ও তৃতীয় গ্রুপে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড কেন ব্যবহার করা হয় তাহা তড়িৎবিয়োজন তত্ত্বের ভিত্তিতে ব্যাখ্যা কর।

18. AgCl-এর জলীয় দ্রবণে KCl যুক্ত করিতে থাকিলে AgCl-এর দ্রাব্যতা প্রথমে ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে, অবশেষে কোন নিম্নতম মানে উপনীত হইয়া অতঃপর দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাইতে থাকে, কিন্তু KNO_3 যোগ করিলে AgCl-এর দ্রাব্যতা প্রথম হইতেই বৃদ্ধি পায়। ইহার কারণ ব্যাখ্যা কর।

19. "দ্রাব্যতা-গুণফল" বলিতে কি বুঝ ? 18°C তাপমাত্রায় AgCl-এর দ্রাব্যতা প্রতি লিটার জলে 0.0015 গ্রাম। (ক) লবণটির দ্রাব্যতা-গুণফল গণনা কর। (খ) AgCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণে যদি এমন পরিমাণ NaCl যুক্ত করা হয় যাহাতে দ্রবণে NaCl-এর গাঢ়ত্ব হয় 0.4585 গ্রাম/লিটার, তাহা হইলে কি পরিমাণ AgCl দ্রবীভূত অবস্থায় থাকিবে গণনা কর। [Na=23.4 ; Cl=35.5 ; Ag=108.0] [1.09×10^{-10} ; 2.01×10^{-6} গ্রাম/লিটার]

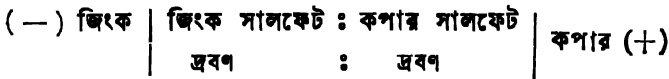
20. "ম্যাগনেসিয়াম হাইড্রক্সাইড অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে দ্রবণীয়, কিন্তু সোডিয়াম বা পটাশিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে অদ্রবণীয়"—ইহার কারণ কি ?

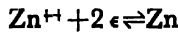
অষ্টাদশ অধ্যায়

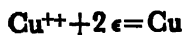
তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ
(Electrochemical Cells)

গ্যালভানীয় কোষ (Galvanic Cells) : যে কোষে কোন প্রকার ভৌত-রাসায়নিক প্রক্রিয়ার দ্বারা তড়িৎপ্রবাহ উৎপন্ন করা যায় তাহাকে গ্যালভানীয় কোষ, অথবা আধুনিক রীতি অনুযায়ী, **তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ** (electro-chemical cell) বলা হয়। মুক্ত বর্তনী অবস্থায় যে-কোন কোষের তড়িৎ-দ্বারদ্বয়ের বিভবপ্রভেদকে কোষটির তড়িৎচালক বল (E.M.F.) বলে।

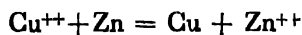
ড্যানিয়েল কোষ

(—) জিংক | জিংক সালফেট দ্রবণ : কপার সালফেট দ্রবণ | কপার (+)

কোষের তড়িৎচালক বলের উৎপত্তি অনুধাবন করা বিশেষ কঠিন নহে। সাধারণ ড্যানিয়েল কোষে জিংক ও কপারের দুইটি তড়িৎদ্বার যথাক্রমে জিংক সালফেট ও কপার সালফেট দ্রবণে নিমজ্জিত করা হয় এবং দ্রবণ দুইটিকে একটি সছিদ্র পর্দা দ্বারা পৃথকীকৃত রাখা হয়। জিংক সালফেট দ্রবণে জিংক আয়ন, Zn^{++}, আছে ; সুতরাং, ধাতব জিংক দ্রবণের সংস্পর্শে আনিলে কঠিন জিংক ও জিংক আয়নের মধ্যে নিম্নলিখিতরূপ সাম্যাবস্থার উৎপত্তি ঘটে (ϵ=ইলেক্ট্রন) :

$$Zn^{++}+2\epsilon \rightleftharpoons Zn$$

বস্তুতঃপক্ষে, কঠিন জিংকে অবশ্যই ইলেকট্রনের অস্তিত্ব আছে এবং উহাই ধাতুটির পরিবাহিতা ধর্মের মূল কারণ। সুতরাং, কঠিন জিংককে জিংক সালফেট দ্রবণের সংস্পর্শে আনিলে উহাদের পারস্পরিক সংস্পর্শ-তলে ইলেকট্রনের কোন একটি নির্দিষ্ট চাপ সৃষ্টি হয়, যাহার ফলে জিংক-তড়িৎদ্বার ও দ্রবণের মধ্যে কোন নির্দিষ্ট বিভবপ্রভেদের উৎপত্তি ঘটে। অনুরূপভাবে, কপার-তড়িৎদ্বার ও কপার সালফেট দ্রবণের পারস্পরিক সংস্পর্শতলেও নিম্নলিখিত রূপ সাম্যাবস্থার ফলে একটি নির্দিষ্ট ইলেকট্রনীয় চাপ সৃষ্টি হয় এবং এই কারণে, কোন নির্দিষ্ট বিভবপ্রভেদ উৎপন্ন হয় :

$$Cu^{++}+2\epsilon = Cu$$

আলোচ্য ক্ষেত্রে জিংক তড়িৎদ্বারে ইলেকট্রনীয় চাপ কপার তড়িৎদ্বারের অনুরূপ চাপ অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে এবং ইহার ফলে, তড়িৎদ্বার

দুইটিকে একটি বাহ্যিক তার দ্বারা যুক্ত করিলে জিংক হইতে কপারে স্থায়ী ইলেকট্রন-প্রবাহ উৎপন্ন হইয়া উভয়ের বিভব সমান করিতে সচেষ্ট হয়। অবশ্য, এই ইলেকট্রন-প্রবাহের ফলে আরও অধিক পরিমাণ জিংক আয়নায়িত হইয়া জিংক আয়নরূপে দ্রবণে প্রবেশ করে এবং আরও কপার আয়ন ধাতব কপার রূপে কপার তড়িৎদ্বারে সঞ্চিত হয়, অর্থাৎ নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে এবং তাহারই ফলস্বরূপ স্থায়ী তড়িৎপ্রবাহের উৎপত্তি হয়ঃ

$$Cu^{++} + Zn = Cu + Zn^{++}$$

সুতরাং, যে-কোন বৈদ্যুতিক কোষ প্রকৃতপক্ষে কোন ভৌত-রাসায়নিক পদ্ধতির শক্তিকে তড়িৎশক্তিতে রূপান্তরিত করিবার কৌশল মাত্র।

পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য কোষ (Reversible and Irreversible Cell) ঃ কোষ-বিক্রিয়ার আলোচনায় তাপগতীয় পদ্ধতি অবলম্বন করিতে হইলে প্রথমেই যাবতীয় কোষকে পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য এই দুইটি শ্রেণীতে বিভক্ত করা প্রয়োজন, কারণ তাপগতীয় পদ্ধতি কেবলমাত্র প্রথম শ্রেণীর কোষের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইয়া থাকে। তাপগতিবিজ্ঞান অনুসারে (১৭৯ পৃষ্ঠা) পরাবর্ত্যতার সংজ্ঞার দুইটি মূল শর্ত আছেঃ (ক) পদ্ধতিটি এমনভাবে নিষ্পন্ন হইতে হইবে, যাহাতে চালক-বলের মান উহার বিপরীতমুখী বল অপেক্ষা সর্বদা স্বল্পতম পরিমাণে অধিক হয়, এবং (খ) সিস্টেমের উপর যদি এমন একটি বাহ্যিক চাপ প্রয়োগ করা হয়, যাহার মান উহার চালক বল অপেক্ষা স্বল্পতম পরিমাণে অধিক, তাহা হইলে পদ্ধতিটি সম্পূর্ণ বিপরীত দিকে চালিত হইবে। যে কোষের ক্ষেত্রে এই দুইটি শর্ত প্রযোজ্য, তাহাকে পরাবর্ত্য কোষ বলা হয়।

ধরা যাক, কোন ড্যানিয়েল কোষে এমন বাহ্যিক তড়িৎচালক বল প্রয়োগ করা হইল, যাহা কোষটির নিজস্ব তড়িৎচালক বল অপেক্ষা ন্যূনতম পরিমাণে কম। এই ক্ষেত্রে কোষ-বিক্রিয়াটি ($Cu^{++} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{++}$) অতি মন্থরগতিতে বাম পার্শ্ব হইতে দক্ষিণ পার্শ্বের দিকে অগ্রসর হইবে। ধরা যাক, বিক্রিয়াটি সম্মুখদিকে কিছুদূর অগ্রসর হইবার পর বাহ্যিক তড়িৎচালক বল বৃদ্ধি করিয়া কোষের নিজস্ব তড়িৎচালক বল অপেক্ষা স্বল্পতম পরিমাণে অধিক করা হইল। কোষ-বিক্রিয়াটি বিপরীতদিকে, ($Cu + Zn^{++} \leftarrow Cu^{++} + Zn$) অগ্রসর হইবে, এবং বাহ্যিক প্রযুক্ত তড়িৎচালক বলটি যথেষ্ট সময়ব্যাপী প্রয়োগ করিলে কোষটি পুনরায় প্রাথমিক অবস্থায় উপনীত হইবে। এই ধরণের কোষকে পরাবর্ত্য কোষ বলা হয়। সঠিক বিচারে এই কোষটিও অবশ্য, সম্পূর্ণ পরাবর্ত্য নহে, কারণ কোষটিতে তড়িৎপ্রবাহ উৎপন্ন হওয়াকালীন উহার সছিদ্র পর্দার মধ্য দিয়া যে

ব্যাপন-ক্রিয়া ঘটে তাহাকে পুনরায় প্রাথমিক অবস্থায় ফিরাইয়া লওয়া অসম্ভব। যাহা হউক, যাবতীয় তাত্ত্বিক আলোচনাদিতে উহাকে আদর্শ পরাবর্ত্য কোষ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে।

উপরোক্ত আলোচনা হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, কোষের যে-কোন একটি অংশের কার্যপ্রণালী আংশিকভাবেও অপরাবর্ত্য হইলে কোষটি স্বয়ং অপরাবর্ত্য হইয়া পড়ে। অনেক কোষে গ্যাস নির্গত হয়; স্পষ্টতঃই, বাহ্যিক কোন তড়িৎচালক বল প্রয়োগ দ্বারা নির্গত গ্যাসকে পুনরায় স্বস্থানে ফিরাইয়া লওয়া অসম্ভব। এই ধরণের কোষকে অপরাবর্ত্য বলিয়া গণ্য করা যাইতে পারে।

পরাবর্ত্য কোষের মুক্ত-শক্তি (Free Energy of Reversible Cell)**:** তাপগতি-বিজ্ঞান অধ্যায়ে পূর্বেই প্রতিপন্ন করা হইয়াছে (১৯৭ পৃষ্ঠা) যে, কোন রাসায়নিক বিক্রিয়াকে পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করিলে উহা হইতে অবশ্যই কিছু পরিমাণ বাহ্যিক কার্য পাওয়া যাইতে পারে, এবং কোন নির্দিষ্ট চাপে ও কোন স্থির তাপমাত্রায় বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন করা হইলে প্রাপ্ত নীট কার্যের মান সিস্টেমের গিব্‌স্‌ মুক্ত-শক্তি হ্রাস($-\Delta G$)-এর সমান (সমীঃ 10.20) হইবে। কিছু পরিমাণ তড়িৎকে কোন বিভবপ্রভেদের মধ্য দিয়া স্থানান্তরিত করিতে হইলে যে পরিমাণ বৈদ্যুতিক কার্য প্রয়োজন তাহা তড়িতের পরিমাণ ও বিভবপ্রভেদের গুণফলের সমান। যেহেতু, এক রাসায়নিক তুল্যাংক পরিমাণ সকল পদার্থের তড়িতের পরিমাণ হইল এক ফ্যারাডে (F), অতএব যে কোষ-বিক্রিয়া n রাসায়নিক তুল্যাংকের সহিত সংশ্লিষ্ট, তাহাতে nF পরিমাণ তড়িৎ চালনা করিতে হইবে। কোষের তড়িৎচালক বল যদি E হয়, তাহা হইলে বৈদ্যুতিক কার্যের মান হইবে nFE। সুতরাং, আমরা পাই:

মুক্ত-শক্তির হ্রাস = কৃত বৈদ্যুতিক কার্য ... (18 1)

অর্থাৎ, $-\Delta G = nFE$; অর্থাৎ, $\boxed{\Delta G = -nFE}$ ... (18.2)

গিব্‌স্‌-হেলম্‌হোল্‌ৎজ্‌ সমীকরণের প্রয়োগ (Application of Gibbs-Helmholtz Equation) **:** যে-কোন তড়িৎকোষের বৈদ্যুতিক কার্যক্ষমতা অর্থাৎ নীট কার্য, nFE, আমরা সহজেই পরিমাপ করিতে পারি এবং কোষ-বিক্রিয়ার উদ্ভূত তাপ (Q_p) ক্যালরিমিটার দ্বারা নির্ধারণ করিতে পারি। এখন প্রশ্ন হইল এই যে, এই দুইটি শক্তির মান কি সমান হইবে? ইহার উত্তর অবশ্য সাধারণতঃ 'না'-ই হইবে কারণ, $\Delta G - \Delta H$ সাধারণতঃ শূন্য নহে; ইহা $T\Delta S$-এর সমান [সমী: 10.19: $\Delta G - \Delta H = -T\Delta S$]।

গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎজ সমীকরণের সাহায্যে এই প্রশ্নের আরও পরিষ্কার উত্তর দেওয়া সম্ভব। গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎজ সমীকরণকে (সমীঃ 10.30, পৃঃ ২০২) লেখা যায় :

$$\Delta G - \Delta H = T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad \ldots \quad (\text{সমীঃ } 10.30)$$

উপরের সমীকরণে $\Delta G = -nFE$ (সমীঃ 18.2) এবং $-\Delta H = Q_p$ (সমী : 9.3) লিখিলে আমরা পাই —

$$nFE = Q_p + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (18.3)$$

অর্থাৎ, বৈদ্যুতিক কার্য = বিক্রিয়াতাপ + nFT × (EMF-এর তাপমাত্রা-গুণাংক)

... ... (18.4)

এই সমীকরণটিতে স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপ ($-\Delta H$; অর্থাৎ, Q_p) এবং কোষের তড়িৎচালক বল ও উহার তাপমাত্রা-গুণাংকের সম্পর্ক প্রকাশ করা হইয়াছে। উপরোক্ত সমীকরণটি হইতে বুঝা যায়, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে যে কোষের তড়িৎ-চালক বল বৃদ্ধি পায় তাহার ক্ষেত্রে উৎপন্ন তড়িৎশক্তির মান (nFE) কোষ-বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপ ($-\Delta H$ অথবা Q_p) অপেক্ষা অধিক ; অপরপক্ষে, তড়িৎচালক বলের তাপমাত্রা-গুণাংক ঋণাত্মক হইলে রাসায়নিক শক্তি (Q_p) তড়িৎশক্তি অপেক্ষা অধিক হয়। যে কোষের ক্ষেত্রে তাপমাত্রা পরিবর্তনের সহিত তড়িৎচালক বল পরিবর্তিত হয় না, সেই ক্ষেত্রে স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপ ($-\Delta H$), মুক্ত-শক্তি হ্রাস ($-\Delta G$; অর্থাৎ, nFE)-এর সমান হইবে এবং কোষটি কার্যকরী থাকাকালীন উহাতে কোনরূপ তাপীয় পরিবর্তন ঘটিবে না ; কারণ, বিক্রিয়ার রাসায়নিক শক্তি ও উৎপন্ন তড়িৎশক্তি পরস্পর সম্পূর্ণ সমান। সুতরাং, সংক্ষেপে লেখা যাইতে পারে :

যদি T-এর সহিত তড়িৎচালক বল বৃদ্ধি পায়, বৈদ্যুতিক কার্য বিক্রিয়া-তাপ, Q_p, অপেক্ষা অধিক।

" " " " হ্রাস " " " " " কম।

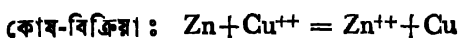
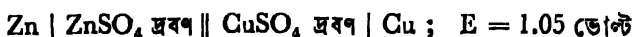
" " " " পরিবর্তিত না হয়, " " Q_p-এর সমান।

গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎজ্‌ সমীকরণের পরীক্ষামূলক প্রমাণ (Experimental Test of Gibbs-Helmholtz Equation) : তড়িৎচালক বল সংক্রান্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে গণনাকৃত $-\Delta H$-এর মানের সহিত ক্যালোরিমিতি দ্বারা নির্ণীত মান তুলনা করিয়া উপরোক্ত 18.3 নং সমীকরণের সত্যতা সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। '$Zn + 2AgCl = ZnCl_2$ (0.555 মোলাল) + $2Ag$' বিক্রিয়াটি সম্পর্কে নিয়ে আলোচনা করা হইল।

যে বৈদ্যুতিক কোষে উপরোক্ত রাসায়নিক বিক্রিয়াটি সংঘটিত হয় তাহা প্রস্তুত করিতে হইলে একটি জিংক তড়িৎদ্বার ও একটি Ag, AgCl তড়িৎদ্বারকে (অর্থাৎ, সিলভার ক্লোরাইডের আস্তরণযুক্ত সিলভার) 0.555 মোলাল জিংক ক্লোরাইড দ্রবণে নিমজ্জিত করিতে হইবে। বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা যায়, 0°C তাপমাত্রায় এই কোষের তড়িৎচালক বল 1.015 ভোল্ট এবং উহার তড়িৎচালক বলের তাপমাত্রা-গুণাংক প্রতি ডিগ্রীতে 4.02×10^{-4} ভোল্ট। 18.3 নং সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে বৈদ্যুতিক কার্যঘটিত পদের যে মান (জুল এককে) পাওয়া যায়, তাহাকে 4.1833 দ্বারা ভাগ করিয়া ক্যালরিতে পরিবর্তিত করিলে আমরা পাই; $-\Delta H = 51{,}990$ ক্যালরি। ক্যালরিমিতি দ্বারা প্রাপ্ত বিক্রিয়া-তাপের মান 52,050 ক্যালরি ; ইহা পূর্বোল্লিখিত মানের সহিত যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ। সুতরাং, যে সকল বিক্রিয়াকে কোন বৈদ্যুতিক কোষে পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা যাইতে পারে তাহাদের বিক্রিয়া-তাপ কেবল কোষের তড়িৎচালক বল পরিমাপ দ্বারা পাওয়া যাইতে পারে।

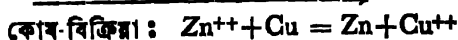
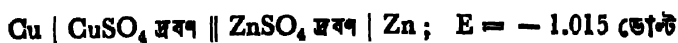
প্রতীক, সংকেত ও চিহ্ন ব্যবহার সংক্রান্ত রীতি (Notations, Formulæ & Sign Convention) : আমরা International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)-এর সুপারিশ অনুসরণ করিব। তড়িৎরাসায়নিক কোষকে উহার রাসায়নিক সংকেত দ্বারা প্রকাশ করা হইবে। যথা—

$$Zn \mid ZnSO_4 \text{ দ্রবণ} \parallel CuSO_4 \text{ দ্রবণ} \mid Cu ; \quad E = 1.05 \text{ ভোল্ট}$$

$$\text{কোষ-বিক্রিয়া :} \quad Zn + Cu^{++} = Zn^{++} + Cu$$

উল্লম্ব রেখা (|) বৈদ্যুতিক সংস্পর্শ প্রকাশ করে ও ডবল উল্লম্ব রেখা (||) দুইটি অর্ধকোষের সন্ধিস্থল নির্দেশ করে, যে সন্ধিস্থলের সন্ধি-বিভব অপনয়নের উদ্দেশ্যে অথবা উহা যতদূর সম্ভব কমাইবার উদ্দেশ্যে অর্ধকোষ দুইটির মধ্যে একটি লবণ-সেতু (Salt bridge) অর্থাৎ, KCl কিম্বা KNO_3-এর সম্পৃক্ত দ্রবণ স্থাপন করা হইয়াছে। তীর চিহ্নটি কোষ-অভ্যন্তরে তড়িৎপ্রবাহের আরোপিত দিক নির্দেশ করে। IUPAC-এর এই রীতির মূল কথা হইল দুইটি :—

(1) ডানদিকের অর্দ্ধকোষটিকে পজিটিভ (+) তড়িৎদ্বার মনে করিতে হইবে, ইহার প্রকৃত মেরু (+) কিম্বা (−) যাহাই হউক না কেন। সুতরাং উপরোক্ত কোষটিকে নিম্নলিখিত রূপে বিপরীত ভাবে প্রকাশ করাও কিছুমাত্র অযৌক্তিক হইবে না :

$$Cu \mid CuSO_4 \text{ দ্রবণ} \parallel ZnSO_4 \text{ দ্রবণ} \mid Zn ; \quad E = -1.015 \text{ ভোল্ট}$$

$$\text{কোষ-বিক্রিয়া :} \quad Zn^{++} + Cu = Zn + Cu^{++}$$

(2) সুতরাং, বাঁদিকের অর্দ্ধকোষে জারণ ও ডানদিকের অর্দ্ধকোষে বিজারণ হয় ধরিতে হইবে। ইহা হৃদয়ঙ্গম করা খুবই সহজ, কারণ ইলেক্ট্রনগুলি বাহিরের তারে নেগেটিভ ($-$) মেরু হইতে পজিটিভ ($+$) মেরু-এর দিকে প্রবাহিত হইবে, সুতরাং পজিটিভ তড়িৎদ্বারে ইলেকট্রনগুলি বিজারণ ঘটাইবে।

(3) যে-কোন কোষ যেহেতু দুইটি তড়িৎ-দ্বারের বিভবের অন্তরফল, অতএব লেখা যাইতে পারে :

$$E = E \text{ (Right-hand Half-cell)} - E \text{ (Left-hand Half-cell)}$$

$$= E_R - E_L \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad (18.5)$$

পরাবর্ত্য কোষের তড়িৎচালক বলের তাপগতীয় প্রতিপাদন (Thermodynamic Derivation of E.M.F. of Reversible Cells) : যে সকল কোষবিক্রিয়া বা তড়িৎদ্বার-বিক্রিয়াকে রাসায়নিক সমীকরণের আকারে প্রকাশ করা সম্ভব, তাহাদের ক্ষেত্রে ঐরূপ বিক্রিয়া হইতে কি পরিমাণ তড়িৎবিভব পাওয়া যাইতে পারে তাহা সহজেই গণনা করা যায়। এইরূপ গণনাপদ্ধতির মূল ভিত্তি এই যে, তাপগতীয় মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন, ΔG, 14.18 নং ও 18.2 নং সমীকরণ দ্বারা যথাক্রমে গাঢ়ত্ব ও তড়িৎবিভবের সহিত সম্পর্কিত ; সুতরাং এই দুইটি সমীকরণের সাহায্যে তড়িৎবিভবের সহিত গাঢ়ত্বের সম্পর্ক সহজেই পাওয়া যাইতে পারে। ধরা যাক, কোন কোষের কোষ-বিক্রিয়া নিম্নরূপ :

$$A+B+\cdots = G+H+\ldots\ldots$$

চাপকে গাঢ়ত্বে পরিবর্তিত করিলে 14.18 ও 14.19 নং সমীকরণের সাহায্যে বিক্রিয়াটির মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন নিম্নলিখিত রূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[G]\times[H]\times\ldots}{[A]\times[B]\times\ldots} \quad \ldots (18.6)$$

ΔG ও ΔG°-এর পরিবর্তে যথাক্রমে $-nFE$ ও $-nFE^\circ$ লিখিলে আমরা পাই :

$$E\text{ (Cell)} = E^\circ\text{ (Cell)} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[G]\times[H]\times\ldots}{[A]\times[B]\times\ldots} \quad \cdots \quad (18.7)$$

$$E\text{ (Cell)} = E^\circ\text{ (Cell)} - \frac{RT}{nF}\ln Q \quad \cdots \quad (18.8)$$

18.8 নং সমীকরণের Q রাশিটির আকার ভর-ক্রিয়া ধ্রুবক, K-এর অনুরূপ। যে-কোন নির্দিষ্ট কোষের ক্ষেত্রে E°-র মান ধ্রুবক, কারণ উহা আদর্শ মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন (যাহা অবশ্যই একটি ধ্রুবক রাশি), ΔG°-র সহিত সম্পর্কিত :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ\text{।}$$

$$\therefore \quad E^\circ\text{ (Cell)} = E^\circ_R - E^\circ_L \quad \cdots \quad \cdots \quad (18.9)$$

এখানে E°_R ও E°_L যথাক্রমে ধনাত্মক (Right-hand) ও ঋণাত্মক (Left hand) তড়িদ্‌দ্বারের বৈশিষ্ট্যসূচক ধ্রুবক (পরবর্তী আলোচনায় দেখানো হইবে যে, এই ধ্রুবকদ্বয়কে আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব বলা হয়)। অতএব, যে-কোন সম্পূর্ণ কোষের তড়িৎচালক বলের মান নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$E\,(Cell) = [\,E^\circ_R - E^\circ_L\,] - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \ldots \quad \ldots \quad (18.10)$$

নিম্নে বিশেষ ধরণের কয়েকটি ক্ষেত্রে এই সমীকরণটির প্রয়োগপদ্ধতি আলোচনা করা হইয়াছে।

সম্পূর্ণ কোষের তড়িৎচালক বল (E.M.F of a Complete Cell) : উল্লিখিত 18.10 নং সমীকরণটির সাহায্যে যে-কোন কোষের তড়িৎচালক বলের মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে :—

প্রথম ধাপ : কোষটিকে উপযুক্ত প্রতীকের সাহায্যে লিখিতে হইবে ; অতঃপর কোষ-বিক্রিয়াকে কোষের অভ্যন্তরে বাম হইতে দক্ষিণ পার্শ্বে তড়িৎ প্রবাহের সামিল করিয়া লিখিতে হইবে। অর্থাৎ ডাহিনের অর্দ্ধকোষে, বিজারণ; বামদিকে জারণ।

দ্বিতীয় ধাপ : (*i*) উল্লিখিত কোষ-বিক্রিয়াটির সাম্য-ধ্রুবকের আকারের ন্যায় একটি রাশি (Q) লিখিতে হইবে।

(*ii*) Q রাশিটিতে সকল কঠিন, তরল ও গ্যাসীয় (একক চাপে) পদার্থ-সমূহের গাঢ়ত্বের মান একক লিখিতে হইবে, কারণ প্রচলিত রীতি অনুযায়ী আদর্শ অবস্থায় সকল পদার্থের গাঢ়ত্বের মান একক।

তৃতীয় ধাপ : (*i*) 18.10 নং সমীকরণ হইতে কোষের তড়িৎচালক বল, E(Cell), পাওয়া যাইবে।

(*ii*) E(Cell)-কে সংগঠক অর্ধ-কোষদ্বয়ের অন্তরফলরূপে (অর্থাৎ $E = E_R - E_L$) দুই অংশে বিভক্ত করাও যাইতে পারে।

তড়িৎচালক বল গণনার কয়েকটি উদাহরণ :

প্রথম উদাহরণ : $Zn\ ;\ ZnSO_4(C_1)\ \|\ CuSO_4(C_2);\ Cu$ (ড্যানিয়েল কোষ)

প্রথম ধাপ :—কোষ-বিক্রিয়া : $Cu^{++} + Zn = Cu + Zn^{++}$

দ্বিতীয় ধাপ :— $Q = \frac{[Cu] \times [Zn^{++}]}{[Cu^{++}] \times [Zn]} = \frac{[Zn^{++}]}{[Cu^{++}]}$ (কারণ, [কঠিন] = 1)

তৃতীয় ধাপ :— $E = (E^\circ_R - E^\circ_L) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{++}]}{[Cu^{++}]}$

$$\left(E^\circ_{cu} + \frac{RT}{2F} \ln\ [Cu^{++}]\right) - \left(E^\circ_{zn} + \frac{RT}{2F} \ln\ [Zn^{++}]\right) \ldots (18.11)$$

দ্বিতীয় উদাহরণ : Ag | $AgNO_3$ (*c*) || KCl, HgCl (*s*) | Hg

প্রথম ধাপ :—কোষ-বিক্রিয়া : $Ag+HgCl(s) = Ag^+ + Hg + Cl^-$

দ্বিতীয় ধাপ :— $\therefore \quad Q = \dfrac{[Ag^+][Hg][Cl^-]}{[Ag][HgCl(s)]} = [Ag^+]\ [Cl^-]$

(কারণ, $[HgCl(s)]$; $[Hg]$; $[Ag) = 1$)

তৃতীয় ধাপ :— $E = (E^\circ_R - E^\circ_L) - \dfrac{RT}{F}\ ln\ [Ag^+][Cl^-]$.. (18.12)

কোষ-বিক্রিয়াটিকে দুইটি অর্ধ-কোষ বিক্রিয়ায় বিভক্ত করিলে আমরা পাই :

$$\therefore \quad E = \{E^\circ_{Hg,HgCl,Cl^-} - \frac{RT}{F}\ ln\ (Cl^-)\} - \{E^\circ\}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ ln\ (Ag^+)$$

উদাহরণ 1. 0 1 মোলাল সিলভার নাইট্রেট দ্রবণে সিলভার তড়িৎদ্বার ও 0.2 মোলাল জিংক সালফেট দ্রবণে জিংক তড়িৎদ্বার নিমজ্জিত করিয়া সংস্পর্শ বিভব (junction potential) ব্যতীত উহাদের যুক্ত করিলে যে কোষ উৎপন্ন হয়, 25°C তাপমাত্রায় উহার তড়িৎচালক বল গণনা কর।

কোষ-সংকেত : 'Ag | $AgNO_3$ (0·1 M) || $ZnSO_4$(0·2 M) | Zn'

কোষ-বিক্রিয়া : $2Ag + Zn^{++} = 2Ag^+ + Zn$;

$$Q=[Ag^+]^2 / [Zn^{++}]$$

$$E = (E^\circ_{Zn}-E^\circ_{Ag}) - \frac{RT}{2F}\ ln\ \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{++}]} \text{ (তৃতীয় ধাপ)}$$

$$= (E^\circ_{Zn} + \frac{RT}{2F}\ ln\ [Zn^{++}]) - (E^\circ_{Ag} + \frac{RT}{F}\ ln\ [Ag^+]) \quad ... \quad (18.13)$$

$$= (-0{\cdot}762+0.0295 \log 0{\cdot}2)-(0{\cdot}798+0{\cdot}059 \log 0{\cdot}1)$$

$= -1{\cdot}522$ ভোল্ট।

সুতরাং, এই কোষে জিংকের তুলনায় সিলভারের তড়িৎদ্বারটি ধনাত্মক হইবে এবং কোষটির মোট তড়িৎচালক বল হইবে 1·522 ভোল্ট। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, কোষ-সংকেত লিখিবার সময় কোন্ অর্ধ-কোষটিকে ধনাত্মক ধরিতে হইবে তাহা অবান্তর ; কারণ, কোন্ অর্ধ-কোষটি ধনাত্মক এবং কোন্ অর্ধকোষটি ঋণাত্মক, সেই বিষয়ে যদি আমরা সঠিক নির্বাচন না করি তাহা হইলে আলোচ্য উদাহরণের ন্যায় তড়িৎচালক বলের গণনাকৃত মান ঋণাত্মক হইবে এইমাত্র।

সম্পূর্ণ কোষের তড়িৎচালক বল সংক্রান্ত সমীকরণের যাথার্থ্য বিচার (Checking the Correctness of the E.M.F. Equation of a Complete Cell) : পূর্ববর্তী অনুচ্ছেদে আলোচিত পদ্ধতি অনুসারে তড়িৎচালক বলের সমীকরণ পাইবার পর উহার চিহ্নঘটিত যাথার্থ্য বিচার করা প্রয়োজন। 98 নং চিত্রে প্রদর্শিত ড্যানিয়েল কোষটি লক্ষ্য করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, এই কোষের তড়িৎচালক বলের পরীক্ষামূলক মান (E) A ও B বিভবের অন্তরফল মাত্র।

ধরা যাক, কোষটির কপার ঘটিত দ্রবণে আরও কপার আয়ন যুক্ত করা হইতেছে। তাহা হইলে কপার তড়িৎদ্বারের বিভব স্পষ্টতঃই বৃদ্ধি পাইবে, কারণ আমরা Cu/Cu^{++} সিস্টেমে ধনাত্মক আয়ন যুক্ত করিতেছি (18.11 নং সমীকরণ); সুতরাং, কোষের তড়িৎচালক বলের মান বৃদ্ধি পাইবে। অনুরূপভাবে, জিংক ঘটিত দ্রবণে আরও জিংক আয়ন যুক্ত করিলে জিংক তড়িৎদ্বারটির বিভবও অবশ্যই বৃদ্ধি পাইবে, কিন্তু চিত্র হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, ইহার ফলে কোষের তড়িৎচালক বলের মান হ্রাস পাইবে, কারণ, A বৃদ্ধি পাইলে A ও B-এর পার্থক্য বৃদ্ধি পায়, কিন্তু B বৃদ্ধি পাইলে উহাদের পার্থক্য হ্রাসপ্রাপ্ত হয় (98 নং চিত্র)। যে-কোন কোষের তড়িৎ-চালক বলের সমীকরণের সত্যতা এইরূপ যুক্তি দ্বারা বিচার করিয়া লওয়া প্রয়োজন।

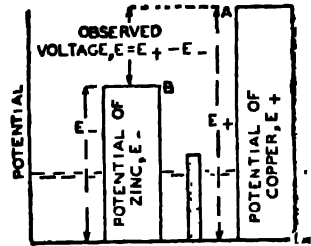



Fig. 98—দৃষ্ট তড়িৎবল দুইটি বিভবের অন্তরফল স্বরূপ।

সুতরাং সম্পূর্ণ কোষের ক্ষেত্রে আমরা নিম্নলিখিত সূত্রে উপনীত হই :

(1) ধনাত্মক পরাবর্ত্য আয়ন (ক্যাটায়ন)-এর ক্ষেত্রে—

(i) ধনাত্মক তড়িৎদ্বারে পরাবর্ত্য ধনাত্মক (+) আয়নের অর্থাৎ ক্যাটায়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করিলে মোট তড়িৎচালক বল বৃদ্ধি পায়।

(ii) ঋণাত্মক তড়িৎদ্বারে পরাবর্ত্য ধনাত্মক (+) আয়নের অর্থাৎ ক্যাটায়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করিলে মোট তড়িৎচালক বল হ্রাস পায়।

(2) ঋণাত্মক পরাবর্ত্য আয়নের (অ্যানায়ন) ক্ষেত্রে—
(1)-এর বিপরীত ফলাফল লক্ষ্য করা যায়।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : অর্ধ-কোষের ক্ষেত্রে, অবশ্য, ধনাত্মক আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করিলে বিভব বৃদ্ধি পায় (এবং ঋণাত্মক আয়নে গাঢ়ত্ব বৃদ্ধির ফলে বিভব হ্রাস ঘটে)।

চিহ্ন সূত্র ও চিহ্ন সারণী : উপরের চিহ্ন সম্বন্ধীয় নিয়মকানুন স্মরণ রাখার জন্য নিম্নলিখিত সূত্র ও সারণীটি গ্রন্থকার কর্তৃক প্রস্তাবিত হইয়াছে। ইহা ব্যবহার করিয়া যে কোন কোষের তড়িৎচালক বল কিম্বা অর্দ্ধকোষের বিভব সহজেই লেখা যায়। **চিহ্ন সূত্র :**

আয়নপদের পূর্ব্ববর্তী চিহ্ন = [তড়িৎদ্বারের চিহ্ন] × [আয়ন চিহ্ন]	...(18.14)

আয়ন চিহ্ন সরল আয়নের ক্ষেত্রে আধানের চিহ্নের সহিত অভিন্ন কিন্তু জারণ-বিজারণ ক্ষেত্রে জারক (+) এবং বিজারক (−) ধরিতে হইবে। অর্থাৎ

$(RT/nF)\ ln\ c$ পদটির পূর্বে (+), কিম্বা (−) হইবে তাহা এই সূত্র দ্বারা, কিম্বা এই সূত্রভিত্তিক নিম্নের সারণী দ্বারা সহজেই নির্ধারণ করা যায়।

চিহ্ন সূত্রের সারণী

(1) তড়িৎদ্বারের বিভবের চিহ্ন	আয়ন-পদ, $[(RT/nF)\ ln\ c]$-এর পূর্ববর্তী চিহ্ন = (1) × (2)	
	(2)	
	ধনাত্মক আয়ন-চিহ্ন (অথবা জারক আয়ন) (+)	ঋণাত্মক আয়ন-চিহ্ন (অথবা বিজারক আয়ন) (−)
+	+	−
−	−	+

সুতরাং ধনাত্মক তড়িৎদ্বারের ধনাত্মক আয়ন (কিম্বা জারক আয়ন) পদের পূর্বে (+) চিহ্ন বসিবে কারণ (+) × (+) = (+) ; ঋণাত্মক আয়ন (কিম্বা বিজারক আয়ন)-এর ক্ষেত্রে বিপরীত ঘটিবে। অনুরূপভাবে ঋণাত্মক তড়িৎ-দ্বারের ঋণাত্মক আয়ন (অথবা বিজারক আয়ন) পদের পূর্বে (+) চিহ্ন হইবে কারণ (−) × (−) = (+) ; ধনাত্মক আয়নের ক্ষেত্রে অবশ্যই ইহার বিপরীত ঘটিবে।

দ্রষ্টব্য : 1. এখানে আয়ন অর্থে যে কোন কোষ বিক্রিয়ায় অংশ গ্রহণকারী অণু বা পরমাণু বুঝাইবে ; ইহারা আধানযুক্ত বা প্রশম প্রকৃতির, যাহাই হউক না কেন।

দ্রষ্টব্য : 2. যদি তড়িৎদ্বারের প্রকৃত আধান না জানা থাকে কিম্বা সংকেত উল্টা করিয়া লেখা হইয়া থাকে, তাহা হইলেও উপরোক্ত সূত্র বীজগাণিতিক যথার্থতার সহিত প্রযোজ্য হইবে।

অর্ধকোষ এবং আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার সংক্রান্ত রীতি (Half-cells and Normal Hydrogen Electrode Convention) : IUPAC-রীতি অনুযায়ী কোষের তড়িৎচালক বলকে সংগঠক অর্ধ-কোষদ্বয়ের বিভবপ্রভেদ রূপে গণ্য করা হয়, অর্থাৎ $E = E_R - E_L$ (সমীঃ 18 5)। দুর্ভাগ্যক্রমে বহু প্রচেষ্টা হওয়া সত্ত্বেও, কোন অর্ধ-কোষেরই নিজস্ব বিভব সঠিকভাবে জানিবার কোন পদ্ধতি অদ্যাবধি উদ্ভাবন করা যায় নাই। এই কারণে অর্ধ-কোষের বিভব সাধারণতঃ সুবিধানুযায়ী যে-কোন আপেক্ষিকে প্রকাশ করা যায়।

দ্রষ্টব্য : 1. একক অবস্থায় কোন অর্ধকোষই যেহেতু তড়িৎ উৎপাদনে সক্ষম নহে, অতএব উহার বিভবের কোন সুনির্দিষ্ট মান থাকে, কিন্তু তড়িৎচালক বল থাকে না ; পক্ষান্তরে সম্পূর্ণ কোষের তড়িৎ-চালক বল থাকে।

2. অর্ধ কোষকে অনেক সময় তড়িৎদ্বার বলা হয়।

যে-কোন অর্ধকোষের বিভব আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিকে পরিমাপ বা গণনা করা, অর্থাৎ আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের বিভবের

মান শূন্য (0) ধরিয়া লওয়াই সার্বজনীন রীতি। একক চাপে হাইড্রোজেন গ্যাসযুক্ত (প্ল্যাটিনাম চূর্ণের আস্তরণযুক্ত প্ল্যাটিনামে শোষিত) একটি হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার (৪৩৬ পৃষ্ঠার 100 নং চিত্র) যদি এমন দ্রবণের সংস্পর্শে রাখা হয় যাহার হাইড্রোজেন আয়নের অ্যাকটিভিটির মান একক (অর্থাৎ, কার্যকরী গাঢ়ত্ব একক), তাহা হইলে এইরূপ তড়িৎদ্বারকে **আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার** বলা হয়। সুতরাং,

$$Pt, H_2 (1 \text{ বায়ুচাপ })/H^+(a=1) \ ; E=\text{শূন্য } (0) \quad \ldots \quad \ldots \quad (18.15)$$

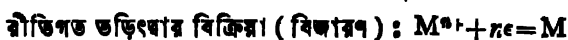
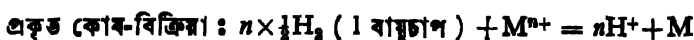
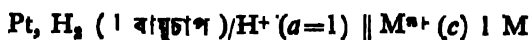
লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই সংজ্ঞায় গাঢ়ত্বের পরিবর্তে অ্যাকটিভিটি ব্যবহার করা হইয়াছে, কারণ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, যে-কোন অ্যাসিড, যথা হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের মোলাল দ্রবণের আচরণ হইতে মনে হয় না যে, উহার গাঢ়ত্বের মান একক, অর্থাৎ [H+]=1 ; সুতরাং অধিকাংশ ক্ষেত্রেই সামান্য কিছু সংশোধন প্রয়োজন হইয়া থাকে। এই সংশোধন পদের মান নির্ণয় করা এই গ্রন্থের এক্তিয়ার বহির্ভূত ; শুধুমাত্র ইহা মনে রাখাই যথেষ্ট যে, এই অধ্যায়ে ব্যবহৃত সকল গাঢ়ত্ব পদই প্রকৃতপক্ষে অ্যাকটিভিটি সংক্রান্ত পদ ('a' চিহ্ন দ্বারা প্রকাশিত) (৩০৭ ও ৫২৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে এই সংশোধনের মান অবশ্য নিতান্তই স্বল্প এবং ইহা অনায়াসেই অগ্রাহ্য করা যাইতে পারে।

প্রচলিত রীতি অনুযায়ী অর্ধ-কোষ বিভবের মান (Conventional Half-cell Potential) : উপরের আলোচনা হইতে ইহা স্পষ্টতঃ লক্ষণীয় যে আন্তর্জাতিক রীতি অনুযায়ী যে-কোন অর্দ্ধকোষ আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎ-দ্বারের আপেক্ষিকে ধনাত্মক (+) বলিয়া তাত্ত্বিকভাবে ধরিয়া লইতে হইবে। সুতরাং, যে-কোন অর্দ্ধকোষের মধ্যে বিজারণ চলিতেছে ইহা ধরিয়া লইতে হইবে এবং সেই ধারণা হইতে ইহার বিভব গণনা করিতে হইবে। এই পদ্ধতির বহু উদাহরণ এই অধ্যায়ে দেখানো হইবে। আপাততঃ একটি ধাতু / ধাতব আয়ন কোষের উদাহরণ নিয়ে প্রদর্শিত হইল।

ধাতু/ধাতব আয়ন অর্দ্ধকোষ : *n* যোজ্যতা বিশিষ্ট কোন ধাতু (M) নিজ আয়নযুক্ত কোন দ্রবণের সংস্পর্শে আসিলে যে অর্ধ-কোষ উৎপন্ন হয়, প্রচলিত রীতি অনুযায়ী তাহার বিভবের মান, অর্থাৎ আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিকে উহার বিভব, নিম্নলিখিত কোষের তড়িৎচালক বলের সমান :—

$$Pt, H_2 \ (1 \text{ বায়ুচাপ })/H^+(a=1) \ \| \ M^{n+} (c) \ 1 \ M$$

প্রকৃত কোষ-বিক্রিয়া : $n \times \frac{1}{2}H_2$ (1 বায়ুচাপ) $+ M^{n+} = nH^+ + M$

রীতিগত তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া (বিজারণ) : $M^{n+} + ne = M$

এই বিক্রিয়ার উপর ΔG-এর সাধারণ সমীকরণ অর্থাৎ ভ্যান্ট হফ্-এর "Reaction isotherm (*Eqn.* 14.16)" প্রয়োগ করিলে আমরা পাই—

$$\therefore\ \Delta G=\Delta G^\circ+RT\ ln\frac{[M]}{[M^{n+}]\times[\epsilon]^n}$$

যেহেতু $\Delta G=-nFE$ এবং $\Delta G^\circ=-nFE^\circ$ এবং রীতি অনুযায়ী
$[M]=1$ এবং $[\epsilon]=1$

$$\therefore\ E\text{ (অর্দ্ধ-কোষ)}=E^\circ\text{ (অর্দ্ধ-কোষ)}-\frac{RT}{nF}\ ln\frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$\therefore\ E\text{ (অর্দ্ধ-কোষ)}=E^\circ\text{ (অর্দ্ধ-কোষ)}+\frac{RT}{nF}\ ln\ [M^{n+}]\quad \dots\ (18.16)$$

ইহাই আমাদের অভীপ্সিত সমীকরণ ; এই সমীকরণটি নার্নস্ট সমীকরণ (**Nernst Equation**) নামে সুপরিচিত। লক্ষণীয় যে $[\epsilon]=1$, আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের বিভবের মান শূন্য [$E^\circ_{H_2/H^+}\ (a=1)=0$] ধরিয়া লওয়ার সমার্থক।

বস্তুতঃ নার্নস্ট সমীকরণের সাধারণ রূপ হইল—

$$E=E^\circ-\frac{RT}{nF}\ ln\frac{[\text{ বিজারক }]}{[\text{ জারক }]}\quad \dots\quad \dots\quad (18.17)$$

ইহার প্রতিপাদন 18.16 সমীকরণের অনুরূপ :—

কোষ-বিক্রিয়া : জারক $+ n\epsilon=$ বিজারক

এই বিক্রিয়াতে মুক্তশক্তির সাধারণ সমীকরণ [$\Delta G=\Delta G^\circ+RT\ ln\ Q$; সমীঃ (14.16)] প্রয়োগ করিলে এবং $\Delta G=-nFE$ ও $\Delta G^\circ=-nFE^\circ$ লিখিলে আমরা সরাসরি উপরের সমীকরণটি (18.17) পাই। সুতরাং, যে-কোন এক-আয়নীয় অর্দ্ধকোষের বিভব সরাসরি এইভাবে লেখা চলে :—

তড়িৎদ্বার	কোষ-বিক্রিয়া	নার্নস্ট্ সমীকরণ
1. সিলভার তড়িৎদ্বার Ag/Ag^+	$Ag^++\epsilon=Ag$	$E=E^\circ_{Ag/Ag^+}+\frac{RT}{F}\ ln\ [Ag^+]$
2. কপার তড়িৎদ্বার, Cu/Cu^{++}	$Cu^{++}+2\epsilon=Cu$	$E=E^\circ_{Cu/Cu^{++}}+\frac{RT}{2F}\ ln\ [Cu^{++}]$
3. ক্লোরিণ তড়িৎদ্বার $Pt, Cl_2/Cl^-$	$\frac{1}{2}Cl_2+\epsilon=Cl^-$	$E=E^\circ_{Cl^-/Cl_2}-\frac{RT}{F}\ ln\frac{[Cl^-]}{[Cl_2]^{\frac{1}{2}}}$

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, 3 নং সমীকরণটিতে ঋণাত্মক চিহ্ন আছে, কিন্তু 1, 2 ও 18.16 নং সমীকরণসমূহে ধনাত্মক চিহ্ন ব্যবহার করা হইয়াছে। ইহার কারণ, তড়িৎদ্বার বিক্রিয়ায় (বিজারণ) Cl^- দক্ষিণ পার্শ্বে অবস্থিত, কিন্তু ক্যাটায়নসমূহের স্থান সমীকরণের বাম পার্শ্বে।

আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (Standard Electrode Potential, E°) **:** নার্নস্ট্ সমীকরণ : E (অর্দ্ধকোষ) $=E^\circ$ (অর্দ্ধ-কোষ) $+\frac{RT}{nF}\ ln\ [M^{n+}]$ এই

সমীকরণে $[M^{n+}] = 1$ বসাইলে আমরা পাই, $E=E^{\circ}$; অর্থাৎ, পরাবর্ত্য আয়নটির একক গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে (অর্থাৎ, একক অ্যাকটিভিটি, ৪০৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) তড়িৎদ্বারটির বিভব পরিমাপ করিলে আমরা ঐ তড়িৎদ্বার প্রক্রিয়ার নিজস্ব বৈশিষ্ট্যসূচক একটি ধ্রুবক পাইব। এই বিভবকে (E°) ঐ নির্দিষ্ট তড়িৎদ্বারটির আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (Standard Electrode Potential or S.E.P.) বলা হয়।

সুতরাং, কোন তড়িৎদ্বারকে উহার পরাবর্ত্য আয়নের একক অ্যাকটি-ভিটি, অর্থাৎ একক কার্যকরী গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণে নিমজ্জিত করিলে আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিকে এই তড়িৎদ্বারের বিভবকে আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব বলা হয়। তড়িৎদ্বার প্রক্রিয়াটি নিম্নরূপ :

(প্রকৃত বিচারে) : $M^{n+}(a = 1) + n\frac{1}{2}H_2$ (P= 1 বায়ুচাপ) $= M + nH^{+}(a=1)$। (প্রচলিত রীতি অনুযায়ী) : $M^{n+}(a=1) + n\epsilon = M$

উপরোক্ত সমীকরণ দুইটি যেহেতু বিজারণ নির্দেশ করে, অতএব উল্লিখিত সংজ্ঞানুযায়ী আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভবকে অনেকসময় আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ) বলা হয়। কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ তড়িৎদ্বারের E°-র মান নিম্নে তালিকাভুক্ত করা হইল।

আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ), 25°C

	তড়িৎদ্বার	তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া (বিজারণ)	E°(ভোল্ট)
জারক পদার্থ অর্থাৎ, তড়িৎ-ঋণাত্মক (Electronegative)	F_2, F^-	$\frac{1}{2}F_2 + e = F^-$	2 80
	Pt, $Cl_2(g)$; Cl^-	$\frac{1}{2}Cl_2 + e = Cl^-$	1.360
	Pt, O_2, H^+	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O$	1.23
	Au, Au^{+++}	$Au^{+++} + 3e = Au$	1.06
	Hg, Hg_2^{++}	$Hg_2^{++} + 2e = 2Hg$	0 799
	Ag, Ag^+	$Ag^+ + e = Ag$	0.798
	Pt; Fe^{+++}, Fe^{++}	$Fe^{+++} + e = Fe^{++}$	0.771
	Cu, Cu^{++}	$Cu^{++} + 2e = Cu$	0.344
	ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার	$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e = Hg + Cl^-$	0.268
বিজারক পদার্থ অর্থাৎ, তড়িৎ-ধনাত্মক (Electropositive)	(Pt) H_2, H^+	$H^+ + e = \frac{1}{2}H_2$	0,000
	Pb, Pb^{++}	$Pb^{++} + 2e = Pb$	—0.122
	Sn, Sn^{++}	$Sn^{++} + 2e = Sn$	—0.136
	Zn, Zn^{++}	$Zn^{++} + 2e = Zn$	—0.762
	Mg, Mg^{++}	$Mg^{++} + 2e = Mg$	—1.866
	Na, Na^+	$Na^+ + e = Na$	—2.715
	Li, Li^+	$Li^+ + e = Li$	—2.959

এই তালিকা সম্পর্কে নিম্নলিখিত বিষয়গুলি লক্ষ্য করা প্রয়োজন :—

(1) এই তালিকাভুক্ত যে-কোন পদার্থ উহার নিম্নতর অবস্থানের অপর যে-কোন পদার্থ দ্বারা প্রতিস্থাপিত হইতে পারে, যথা $Cu^{++}+Zn \rightarrow Cu+Zn^{++}$; অর্থাৎ, উচ্চতর অবস্থানের যে-কোন পদার্থ নিম্নতর অবস্থানের যে-কোন পদার্থকে জারিত করিতে সক্ষম। সুতরাং, আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ)-কে আদর্শ জারণ বিভব-ও বলা যাইতে পারে (৪১৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। লক্ষ্য করিতে হইবে, যে সকল মৌল হাইড্রোজেনের নিম্নে অবস্থিত, কেবলমাত্র তাহারাই আম্লিক দ্রবণ হইতে হাইড্রোজেন বিমুক্ত করিতে পারে।

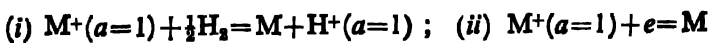
(2) এই তালিকাভুক্ত যে-কোন দুইটি তড়িৎদ্বারের সংযোগে একটি সম্পূর্ণ কোষ গঠন করা হইলে উচ্চতর অবস্থানের তড়িৎদ্বারটি ধনাত্মক ও নিম্নতর অবস্থানের তড়িৎদ্বারটি ঋণাত্মক হইবে, অর্থাৎ প্রথমোক্ত তড়িৎদ্বারটি শেষোক্ত তড়িৎদ্বার অপেক্ষা অধিকতর শক্তিশালী জারক।

(3) এইরূপ ক্রমবিন্যাসকে অনেক সময় তড়িৎচালক শ্রেণী (eletromotive series) বলা যায়।

(4) $E°$-র মান সম্পর্কে কোন কোন গ্রন্থকার আমাদের অর্থাৎ, (IUPAC)-এর বিপরীত রীতি ব্যবহার করেন, অর্থাৎ তাঁহাদের $E°$-র মান এই গ্রন্থে উল্লিখিত মানের ঋণাত্মক। সুতরাং সেই রীতি অনুযায়ী $E°$-এর মান প্রকৃতপক্ষে আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (জারণ)।

ইহাও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, $E°$-র মান যেহেতু গিব্‌স্ মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের প্রত্যক্ষ পরিমাপ, অতএব ইহা তড়িৎদ্বার-বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন হইবার সম্ভাব্যতা নির্দেশ করিতে পারে মাত্র, কিন্তু বিক্রিয়ার গতিবেগ সম্পর্কিত বিভিন্ন আনুষঙ্গিক অসুবিধার ফলে বাস্তব-ক্ষেত্রে উহা সরাসরি সংঘটিত নাও হইতে পারে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভবের তালিকার ভিত্তিতে আশা করা যাইতে পারে যে, ফেরিক আয়নের দ্রবণে হাইড্রোজেন গ্যাস চালনা করিলে ফেরিক আয়ন ফেরাস আয়নে বিজারিত হইবে। কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে এই বিক্রিয়াটি বিশেষ উল্লেখযোগ্য মাত্রায় সংঘটিত হয় না, কারণ হাইড্রোজেন অণুর বিয়োজন-তাপ অত্যন্ত বেশী (103 কিলো-ক্যালোরি/মোল) হওয়ার ফলে বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ শক্তি, (E, Energy of Activation) অত্যন্ত বেশী এবং তাহার ফলে বিক্রিয়াটি অত্যন্ত মন্থরগতিতে ঘটে। বিক্রিয়ার মন্দগতির নিকট তাপগতীয় সম্ভাব্যতার পরাজয়ের ইহা একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত।

$E°$-র তাপগতীয় তাৎপর্য (Thermodynamic Significance of $E°$) : $E°$-র মানের তাপগতীয় তাৎপর্য এই যে, নিম্নলিখিত (*i*) নং বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের মান $nFE°$-র সমান। প্রচলিত রীতি অনুসারে এই একই বিক্রিয়াকে অনেক সময় (*ii*) নং বিক্রিয়া হিসাবেও লেখা হয় ($E°$-র তালিকা দ্রষ্টব্য)।

$$(i)\ M^{+}(a=1)+\tfrac{1}{2}H_2=M+H^{+}(a=1)\ ;\quad (ii)\ M^{+}(a=1)+e=M$$

যে-কোন তড়িৎদ্বার প্রক্রিয়ার $E°$ ধ্রুবকের মান অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং তড়িৎ-রাসায়নিক গণনাদিতে উহা প্রায়শঃই ব্যবহার করা প্রয়োজন হয়।

উদাহরণ 2. একক গাঢ়ত্ববিশিষ্ট জিংক সালফেট ও কপার সালফেট দ্রবণযুক্ত ড্যানিয়েল কোষের তড়িৎচালক বল কত হইবে ?

$E = E^\circ_R - E^\circ_L$ (E°_R ও E°_L যথাক্রমে $Cu^{++}+2e = Cu$ ও $Zn^{++}+2e = Zn$ বিক্রিয়াদ্বয়ের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য)। এখন E°_R ও E°_L যথাক্রমে কপার ও জিংকের আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব, অর্থাৎ

$E = E^\circ_R - E^\circ_L = E^\circ Cu - E^\circ Zn = 0.344 - (-0.762) = 1.106$ ভোল্ট

E°-এর মান হইতে সাম্যধ্রুবক গণনা (Calculation of Equilibrium Constant from E°-values) : যেহেতু, $-\Delta G^\circ = nFE^\circ$ (18.2 নং সমীকরণ) ও $-\Delta G^\circ = RT\ ln\ K$ (14.19 নং সমীকরণ), অতএব আমরা পাই :

$$nFE^\circ = RT\ ln\ K \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad (18.18)$$

সুতরাং, যে-কোন বিক্রিয়াকে দুইটি একক তড়িৎদ্বার বিক্রিয়ার অন্তরফলরূপে ($E^\circ = E^\circ_R - E^\circ_L$) প্রকাশ করা সম্ভব হইলে উপরোক্ত সমীকরণের সাহায্যে বিক্রিয়াটির সাম্যধ্রুবকের মান গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নে উদাহরণ 3 & 4 দ্রষ্টব্য।

উদাহরণ 3. কপার সালফেট দ্রবণে জিংক ধাতু যোগ করিলে জিংক দ্রবীভূত হয় ও কপার অধঃক্ষিপ্ত হয়। 25°C তাপমাত্রায় প্রয়োজনাতিরিক্ত পরিমাণ জিংক ব্যবহার করিলে দ্রবণে কি পরিমাণ কপার আয়ন অবশিষ্ট থাকিবে তাহা গণনা কর।

উপরোক্ত প্রশ্নটি প্রকৃতপক্ষে $Cu^{++}+Zn = Cu+Zn^{++}$ বিক্রিয়ার (1 নং বিক্রিয়া) সাম্যধ্রুবকের মান গণনার সহিত অভিন্ন। এই বিক্রিয়াটিকে দুইটি বিজারণ বিক্রিয়ার অন্তরফল রূপে গণ্য করা যাইতে পারে: (2) $Cu^{++}+2e = Cu$ ($E^\circ = 0.334$ ভোল্ট) এবং (3) $Zn^{++}+2e = Zn$ ($E^\circ = -0.762$ ভোল্ট)। মোট তড়িৎচালক বল, $E^\circ = E^\circ Cu - E^\circ Zn - 0.344 - (0\ 762) = 1.106$ ভোল্ট। অতএব, 18.18 নং সমীকরণের সাহায্যে K-র মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে; এক্ষেত্রে অবশ্য লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, সমীকরণের বাম পার্শ্বস্থ রাশির মান যেহেতু ভোল্ট-কুলম্ব্ অর্থাৎ জুল এককে প্রকাশিত, অতএব R-এর মানও জুল এককে (R = 8.31 জুল) প্রকাশ করিতে হইবে : $2F \times 1.106 = RT \times 2.303 \log K$; $\therefore \log K = 2 \times 1.106/0.059 = 37.5$ (লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, 2.303 RT/F-এর মান 25°C তাপমাত্রায় 0.059)। সুতরাং, সাধারণ পারিপার্শ্বিক অবস্থায় দ্রবণে বস্তুতঃপক্ষে কিছুমাত্র কপার আয়ন অবশিষ্ট থাকিবে না।

উদাহরণ 4. 25°C তাপমাত্রায় নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির সাম্যধ্রুবকের মান গণনা কর: $Fe^{3+}+Sn^{2+} \leftrightharpoons 2Fe^{2+}+Sn^{4+}$।

আলোচ্য বিক্রিয়াটি নিম্নলিখিত দুইটি বিজারণ বিক্রিয়ার অন্তরফল :

(1) $2\times(Fe^{3+}+e = Fe^{2+})$ $E^\circ = 0.771$

(2) $Sn^{4+}+2e = Sn^{2+}$ $E^\circ = 0.136$

$\therefore$ প্রদত্ত বিক্রিয়াটির $E^\circ = E^\circ(1) - E^\circ(2) = 0.771 - 0.136 = 0.635$

18 13 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই, $\log K = nFE^\circ/2.303RT = 2 \times 0.635/0.05915 = 21$; $\therefore K = 10^{21}$। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, E°-র মান সমূহ ৪১০ পৃষ্ঠার তালিকা হইতে লওয়া

হইয়াছে এবং E° পরিমাণ-নিরপেক্ষ স্থিরধর্ম (intensive property ; পৃঃ ১০৭) বলিয়া (1) নং সমীকরণের E°-র মানকে 2 দ্বারা গুণ করা হয় নাই।

তড়িৎদ্বারসমূহের শ্রেণীবিভাগ (Classification of Electrodes) : বহু বিভিন্ন ধরণের তড়িৎদ্বারের (অর্থাৎ অর্দ্ধ-কোষের) প্রচলন আছে ; এই গ্রন্থে কেবল নিম্নলিখিত ধরণের তড়িৎ-দ্বারের সম্পর্কে আলোচনা করা হইবে :—

(1) ধাতু/ধাতব আয়ন তড়িৎদ্বার (গাঢত্ব কোষ এই শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত)।

(2) ধাতু-অদ্রবণীয় লবণ-অ্যানায়ন তড়িৎদ্বার, যথা : ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার।

(3) গ্যাসীয় তড়িৎদ্বার, যথা হাইড্রোজেন অথবা অক্সিজেন তড়িৎদ্বার।

(4) জারণ-বিজারণ তড়িৎদ্বার (জারণ-বিজারণ বিভব)।

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, নিতান্তই ব্যবহারিক সুবিধার্থে এইরূপ শ্রেণীবিভাগ করা হইয়াছে, যদিও, মূলগতভাবে সকল অর্দ্ধ-কোষই এক, কারণ ইহাদের সকলের বিভব একই ফর্মুলা (সমীঃ 18.10 কিম্বা 18 17) দ্বারা পাওয়া যায়। ইহা নিম্নে প্রদর্শিত হইল।

(1) ধাতু/ধাতব আয়ন তড়িৎদ্বার—এই ধরণের তড়িৎদ্বার পূর্বেই (পৃঃ ৪০৮) বিশদ-ভাবে আলোচনা করা হইয়াছে ; নিম্নে মূল বিষয়টি সংক্ষেপে দেওয়া হইল।

তড়িৎদ্বারের প্রতীক : $M \mid M^{n+}(c)$

তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া : $M^{n+} + n\epsilon = M \quad \therefore \quad Q = \frac{M}{[M^{n+}]\,[\epsilon^n]} = \frac{1}{[M^{n+}]}$

$$\therefore E\,[\text{অর্ধ-কোষ}] = E^\circ - \frac{RT}{nF}\,ln\,\frac{1}{[M^{n+}]} = E^\circ + \frac{RT}{nF}\,ln[M^{n+}]$$

নার্ন্স্ট সমীকরণ : $E\,(\text{অর্দ্ধকোষ}) = E^\circ\,(\text{অর্দ্ধকোষ}) + \frac{RT}{nF}\,ln\,[M^{n+}] \quad \cdots(18.19)$

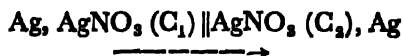
$$= E^\circ + \frac{0\,059}{n}\log c \;(\,25^\circ C\,) \quad ..\; (18\,19\,a)$$

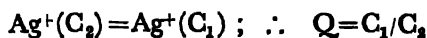
নিজ আয়নবিশিষ্ট দ্রবণের সংস্পর্শস্থিত যে-কোন পরাবর্তী ধাতব তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রে এই সমীকরণটি প্রযোজ্য, যথা Zn/Zn^{++}, Cu/Cu^{++}, Ag/Ag^+, ইত্যাদি। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, ধাতব আয়নের গাঢ়ত্ব দশগুণ বৃদ্ধির ফলে 25°C তাপমাত্রায় তড়িৎদ্বারের বিভব 59 মিলিভোল্ট পরিমাণ বৃদ্ধি পায়।

বিশেষ আয়ন তড়িৎদ্বার (Specific Ion Electrode) : ইদানীং এমন বিশেষ ধরণের তড়িৎদ্বার উদ্ভাবন করা হইয়াছে যাহার বিভব [E (অর্দ্ধ-কোষ)] কোন একটি বিশেষ আয়ন, যথা Na^+, K^+, S^{--}, ইত্যাদির logc-র সহিত সরৈখিকভাবে সম্পর্কিত। কোন দ্রবণে এই ধরণের আয়নের গাঢ়ত্ব নির্ধারণে এইরূপ বিশেষ তড়িৎদ্বারের ব্যবহার ইদানীং ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতেছে, কারণ

এইরূপে তড়িৎদ্বারের আচরণ কাল্পনিক সোডিয়াম তড়িৎদ্বার, পটাশিয়াম তড়িৎদ্বার, সালফার তড়িৎদ্বার ইত্যাদির অনুরূপ। এই প্রসঙ্গে মনে রাখা উচিৎ যে, Ag। AgCl তড়িৎদ্বার বাস্তব বিচারে ক্লোরিন তড়িৎদ্বারেরই অনুরূপ।

গাঢ়ত্ব কোষ (Concentration Cells) **: (ক)** যদি উভয় তড়িৎদ্বারই একই ধাতুনির্মিত হয়, কিন্তু দ্রবণ দুইটির গাঢ়ত্ব অসমান হয়, তাহা হইলে এইরূপ কোষকে গাঢ়ত্ব কোষ বলে। নিম্নলিখিত কোষটি গাঢ়ত্ব কোষের উদাহরণ :

$$Ag, AgNO_3\ (C_1)\ \|AgNO_3\ (C_2), Ag$$
$$\longrightarrow$$

এই ক্ষেত্রে, কোষের অভ্যন্তরে তীর চিহ্নিত দিকে কাল্পনিক তড়িৎপ্রবাহের ফলে দক্ষিণ পার্শ্বস্থ অর্ধকোষে সিলভার সঞ্চিত হইবে এবং বাম পার্শ্বস্থ কোষে সিলভার দ্রবীভূত হইবে ; মনে করা যাইতে পারে, C_2 হইতে C_1-এ যেন সিলভার পরিবাহিত হইতেছে। সুতরাং, এই ক্ষেত্রে কোষ-বিক্রিয়া হইল :

$$Ag^+(C_2) = Ag^+(C_1)\ ;\quad \therefore\quad Q = C_1/C_2$$

যেহেতু, $E°_R = E°_L$ এবং $n=1$, অতএব আমরা পাই (সমী : 18.10) :

$$E = \frac{RT}{F} ln\ \frac{C_2}{C_1} = 0.059 \log \frac{C_2}{C_1}\ \text{(25°C তাপমাত্রায়)} \quad \ldots \quad (18.20)$$

অর্থাৎ, কোষের তড়িৎচালক বল উভয় তড়িৎদ্বারে পরাবর্ত্য আয়নটির গাঢ়ত্বের অনুপাত (পৃথক পৃথক গাঢত্ব নহে) ও যোজ্যতার উপর নির্ভরশীল। C_2/C_1-এর মান যদি 10 হয়, তাহা হইলে 25°C তাপমাত্রায় এইরূপ কোষের তড়িৎচালক বল হইবে 59 মিলি-ভোল্ট এবং যে তড়িৎদ্বারটি অধিক গাঢ়ত্ব-বিশিষ্ট দ্রবণের সংস্পর্শস্থিত তাহা ধনাত্মক হইবে।

(খ) উভয় তড়িৎদ্বারের সংগঠক পদার্থটি যদি অসমান গাঢ়ত্ববিশিষ্ট অবস্থায় থাকে, তাহা হইলেও গাঢ়ত্ব কোষ পাওয়া যায়, যথা দুইটি ধাতু-সংকর, অথবা দুইটি বিভিন্ন চাপে একই গ্যাস। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, $Pt, H_2(p_1)\ ।\ H^+\ ।\ H_2(p_2).Pt$ কোষের ক্ষেত্রে কোষ-বিক্রিয়া হইল : $H_2(p_1) = H_2(p_2)$; সুতরাং, সমী. 18.10 অনুসারে :— $\therefore\ E = 0.059 \log p_1/p_2 \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (18.21)$

লক্ষ্য করিতে হইবে, (ক) নং ক্ষেত্রে অধিক গাঢ়ত্বের দ্রবণটি ধনাত্মক তড়িৎদ্বার রূপে এবং (খ) নং ক্ষেত্রে নিম্নতর চাপবিশিষ্ট অর্ধকোষটি ধনাত্মক তড়িৎদ্বার রূপে আচরণ করে।

(ii) ধাতু-অদ্রবণীয় লবণ-অ্যানায়ন তড়িৎদ্বার (**Metal—Insoluble salt-Anion Eletrode**) **:** সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ দুইটি প্রমাণ তড়িৎদ্বার (Reference electrode), (যথা ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার ও সিলভার—সিলভার ক্লোরাইড তড়িৎদ্বার) এই শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত।

(ক) **ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার :** এই তড়িৎদ্বারটির প্রস্তুতি ও ব্যবহার অত্যন্ত সহজ। এই কারণে অন্য কোন অর্ধকোষের বিভব নির্ণয়ের উদ্দেশ্যে প্রমাণ তড়িৎদ্বার হিসাবে ইহার ব্যবহার অতি ব্যাপক। ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার প্রকৃতপক্ষে একটি অর্ধকোষ, এবং ইহাতে একটি মার্কারি - মার্কিউরাস ক্লোরাইড তড়িৎদ্বারকে মার্কিউরাস ক্লোরাইড দ্বারা সম্পৃক্ত পটাশিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের সংস্পর্শে রাখা হয়। ইহার রীতিগত অর্ধ-কোষ সংকেত : Hg। Hg_2Cl_2, $Cl^-(c)$

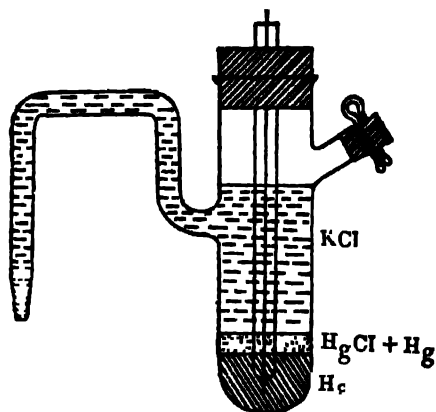



Fig. 99—ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার

এবং অর্ধ-কোষ বিক্রিয়া : $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + \epsilon \rightarrow Hg + Cl^-$; এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে 18.10 নং সমীকরণ প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$Q = \frac{[Hg] \times [Cl^-]}{\sqrt{[Hg_2Cl_2} \times [\epsilon]} = [Cl^-], \text{ এবং}, E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \; ln Q$$

$$\therefore \quad E = E^\circ - 0.05915 \log [Cl^-] (25^\circ C); \; E^\circ = 0.2676 \text{ Volts} \cdots (18.22)$$

ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার প্রস্তুতিতে সাধারণতঃ দশমাংশ-নর্মাল, নর্মাল বা সম্পৃক্ত KCl দ্রবণ ব্যবহার করা হয় ; 25°C তাপমাত্রায় উহাদের বিভব যথাক্রমে 0.242, 0.280 ও 0.334 ভোল্ট। ইহা অবশ্য, আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিকে প্রাপ্ত মান ; প্রকৃত মান অজ্ঞাত।

(খ) **Ag/AgCl তড়িৎদ্বার :** সিলভার ক্লোরাইডের আস্তরণযুক্ত সিলভার তার্-কে কোন ক্লোরাইড লবণের দ্রবণে আংশিক নিমজ্জিত করিলে এইরূপ তড়িৎদ্বার উৎপন্ন হয় ; এইরূপ অর্ধকোষকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$Ag \mid AgCl, \mid Cl^-(c)$$

কোষ-বিক্রিয়া : $AgCl + \epsilon = Ag + Cl^-$; সুতরাং, $Q = \frac{[Ag] \times [Cl^-]}{[AgCl] \times [\epsilon]} = [Cl^-]$

$$E = E^\circ_{Ag, AgCl/Cl^-} - 0.05915 \log [Cl^-] \; (25^\circ C),$$
$$E^\circ = 0.2222 \text{ Volts} \cdots (18.23)$$

18.22 ও 18.23 নং সমীকরণদ্বয় 8১২ পৃষ্ঠায় উল্লিখিত চিহ্ন-সূত্রের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ। অর্ধ-কোষ মাত্রেই রীতি অনুসারে (+) ; এবং Cl^- আয়ন (−)। সুতরাং, (RT/F) *ln* $[Cl^-]$-এর পূর্বে (+)×(−) = (−) চিহ্ন বসিবে।

(গ) **হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার** (Hydrogen Electrode) **:** কোন ধাতুকে উহার নিজ আয়নবিশিষ্ট দ্রবণের সংস্পর্শে রাখিলে এইরূপ তড়িৎদ্বারের যেমন নার্নস্ট সমীকরণ অনুযায়ী কোন নির্দিষ্ট বিভব থাকে, অনুরূপভাবে যে-কোন গ্যাসেরও উহার নিজ আয়নবিশিষ্ট দ্রবণের আপেক্ষিকে কোন নির্দিষ্ট বিভব বর্তমান। অবশ্য দ্রবণের সহিত গ্যাসের স্থায়ী সংস্পর্শ স্থাপনের উদ্দেশ্যে সাধারণতঃ গ্যাসটিকে দ্রবণে নিমজ্জিত কৃষ্ণবর্ণ প্ল্যাটিনাম-চূর্ণ-যুক্ত প্ল্যাটিনামের গাত্রে শোষণ করা হয়; এইরূপ তড়িৎদ্বারকে গ্যাসীয় তড়িৎদ্বার বলা হয়। বিভিন্ন গ্যাসীয় তড়িৎদ্বারের মধ্যে সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ হইতেছে হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার।

অর্দ্ধ-কোষ সংকেত : $(Pt)H_2$ (1 বায়ুচাপ) | H^+

কোষ বিক্রিয়া : $H^+ + e = \frac{1}{2}H_2 \therefore Q = \frac{(P_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{[H^+]} = \frac{1}{[H^+]}$

$$E = E^\circ_{H_2/H^+} + \frac{RT}{nF} \ln [H^+] \quad \cdots \quad \cdots \quad (18.24)$$

প্রচলিত রীতি অনুযায়ী $E^\circ_{H_2/H^+}$-এর মান যেহেতু শূন্য, অতএব আমরা পাই :

$$E = \frac{RT}{nF} \ln [H^+] = 0.059 \log[H^+] \text{ (25°C তাপমাত্রায়)} \quad \cdots \quad (18.25)$$

সুতরাং, উল্লিখিত কোষের তড়িৎদ্বার বিভব পরিমাপ করিলে অজ্ঞাত দ্রবণটির $[H^+]$-এর মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। সাধারণতঃ এই উদ্দেশ্যে হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারটিকে ক্যালোমেল অর্ধকোষের সহিত সংযুক্ত করা হয়। হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারটি সাধারণতঃ ঋণাত্মক তড়িৎদ্বারের ভূমিকা গ্রহণ করে, অর্থাৎ ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারটি হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিকে সাধারণতঃ ধনাত্মক হইয়া থাকে। সুতরাং, নিম্নলিখিত সম্পূর্ণ কোষটির তড়িৎচালক বল, E-এর পরীক্ষামূলক মান এইরূপ হইবে :

Pt, H_2 ; $[H^+]$ ॥ আদর্শ ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার (N), 25°C

$$E = E_R - E_L = E(\text{ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার}) - E(H_2 \text{ তড়িৎদ্বার})$$

$$= E(\text{ক্যালোমেল}) - 0.059 \log [H^+] \quad \cdots \quad \cdots \quad (18.26)$$

$$\therefore \; -0.059 \log [H^+] = E - E(\text{ক্যালোমেল}) \quad \cdots \quad (18.27)$$

সংজ্ঞা অনুযায়ী, যেহেতু, $pH = -\log[H^+]$ অতএব আমরা পাই :

$$pH = \frac{E(\text{পরীক্ষামূলক মান}) - E(\text{ক্যালোমেল})}{0.059} = \frac{E - 0.280}{0.059} \quad \cdots (18.28)$$

পরবর্তী অধ্যায়ে দেখানো হইয়াছে যে, pH-এর পরীক্ষামূলক মান নির্ণয়ে এই সমীকরণটি ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়।

কাচ তড়িৎদ্বার (Glass Electrode) : pH পরিমাপের উদ্দেশ্যে হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার অপেক্ষা কাচ তড়িৎদ্বারের ব্যবহার অধিকতর সুবিধাজনক। ইহার বিভব-সমীকরণ 18.24-এর অনুরূপ; একমাত্র পার্থক্য এই যে, কাচ তড়িৎদ্বারের E°-র মান শূন্য নহে। ইহা বস্তুতঃপক্ষে পাতলা কাচের একটি গোলক মাত্র; গোলকটি অ্যাসিড দ্বারা পূর্ণ করা হয় এবং উহাতে একটি প্ল্যাটিনাম তার আংশিক নিমজ্জিত থাকে। যেহেতু হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের ন্যায় এইরূপ তড়িৎদ্বারের বিভবও pH-এর সহিত সরলরৈখিক-ভাবে সম্পর্কিত, সুতরাং, জ্ঞাত pH-বিশিষ্ট কয়েকটি বাফার দ্রবণের ক্ষেত্রে তড়িৎদ্বারের বিভব আগেই পরিমাপ করিয়া লইলে তাহার ভিত্তিতে যে-কোন অজ্ঞাত দ্রবণের pH সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে।

(ঘ) **জারণ-বিজারণ বিভব (Redox potential) :** ধরা যাক, একটি দ্রবণে কোন পদার্থের জারিত ও বিজারিত উভয় রূপই বর্তমান এবং তাহার মধ্যে কোন একটি বা উভয় রূপই আয়ন হিসাবে আছে। এইরূপ দ্রবণের সংস্পর্শে একটি প্ল্যাটিনাম তার রাখিলে উহা অর্ধকোষ হিসাবে কার্য করিতে সক্ষম এবং অধিকাংশ ক্ষেত্রেই এইরূপ অর্ধকোষ পরাবর্ত প্রকৃতিবিশিষ্ট হইয়া থাকে। যথা,

ফেরাস-ফেরিক অর্ধকোষ : $Pt \mid Fe^{+++}, \ Fe^{++}$

অর্দ্ধ-কোষ বিক্রিয়া (রীতিগত) : $Fe^{+++} + e = Fe^{++}$।

সুতরাং, 18.17 নং সমীকরণ অনুসারে এইরূপ অর্ধকোষের বিভব হইবে :

$$E = E^\circ (Fe^{++}/Fe^{+++}) - \frac{RT}{nF} \ ln \ \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} \quad \ldots \quad (18.29)$$

এই সমীকরণে $E^\circ (Fe^{++}/Fe^{+++})$ হইল $Fe^{+++} + e = Fe^{++}$ বিক্রিয়ার আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (E°, বিজারণ)।

তড়িৎচালক বল সংক্রান্ত যে-সকল সমীকরণ এ পর্যন্ত উল্লেখ করা হইয়াছে তাহার সব কয়টিই নিম্নলিখিত সাধারণ সমীকরণটির প্রকার ভেদ মাত্র :

$$= E^\circ \left(\frac{\text{বিজারিত রূপ}}{\text{জারিত রূপ}}\right) - \frac{RT}{nF} \ ln \ \frac{[\text{বিজারিত রূপ}]}{[\text{জারিত রূপ}]} \quad (18.30)$$

এই সমীকরণে E° হইল কোষ অভ্যন্তরে সংঘটিত বিজারণ প্রক্রিয়াটির আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব, অর্থাৎ জারণ-বিজারণ বিভব।

আদর্শ জারণ বিভব (জারণ-বিজারণ বিভব) : ৪১১ পৃষ্ঠায় পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কোন সিস্টেমের আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ) সিস্টেমটির জারণক্ষমতার পরিমাপক। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, ($E^\circ Cu/Cu^{++}$)-এর মান ($E^\circ Zn/Zn^{++}$)-এর মান অপেক্ষা বড় এবং ইহার সহিত সঙ্গতি রাখিয়া

$Cu^{++} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{++}$ বিক্রিয়াটি বস্তুতঃপক্ষে প্রায় সম্পূর্ণ মাত্রায় সম্মুখ দিকে অগ্রসর হয়, বিপরীত বিক্রিয়াটির মাত্রা নিতান্তই নগণ্য।

অতএব, $E°$-র মান আয়ন-ধাতু সমবায়ের জারণক্ষমতার পরিমাপক। সুতরাং, যে-কোন জারণ-বিজারণ সিস্টেমের $E°$-র মানকে (যাহাকে এ পর্যন্ত আদর্শ তড়িৎ-দ্বার বিভব (বিজারণ) হিসাবে উল্লেখ করা হইয়াছে) আদর্শ জারণ বিভব বা জারণ-বিজারণ বিভবও বলা যাইতে পারে। সাধারণতঃ অবশ্য কেবল পরাবর্ত্য আয়নের ক্ষেত্রে $E°$-কে আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব নামে উল্লেখ করা হয়, এবং যে সকল সিস্টেম সাধারণভাবে জারণ-বিজারণ সিস্টেম নামে পরিচিত (যথা, Fe^{++}/Fe^{+++}, Sn^{++}/Sn^{++++}, জৈব জারণ-বিজারণ সিস্টেম) তাহাদের ক্ষেত্রে আদর্শ জারণ বিভব শব্দটি অধিক প্রচলিত, যদিও এই দুই ধরণের সিস্টেমের মধ্যে কোনরূপ মূলগত পার্থক্য নাই। কয়েকটি জারণ-বিজারণ সিস্টেমের আদর্শ জারণ বিভবের মান নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইল।

জারণ-বিজারণ সিস্টেম	তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া	আদর্শ জারণ বিভব $E°$ (ভোল্ট)
Co^{++}/Co^{+++}	$Co^{+++}+e \rightleftharpoons Co^{++}$	1.82
Mn(II)/Mn(VII)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$	1.52
Hg_2^{++}/Hg^{++}	$2Hg^{++} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{++}$	0.901
Fe^{++}/Fe^{+++}	$Fe^{+++}+e \rightleftharpoons Fe^{++}$	0.771
Hydroquinone—Quinhydrone	$Q+2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q$	0.699
Sn^{++}/Sn^{++++}	$Sn^{++++}+2e \rightleftharpoons Sn^{++}$	0.15
Ti^{+++}/Ti^{++++}	$Ti^{++++}+e \rightleftharpoons Ti^{+++}$	—0.37

পারম্যাঙ্গানেট আয়ন ফেরাস আয়নকে জারিত করিতে সক্ষম, কারণ পার-ম্যাঙ্গানেটের $E°$-র মান (1.52 ভোল্ট) ফেরাস-ফেরিক সিস্টেমের $E°$ (0.771 ভোল্ট) অপেক্ষা বেশী (তালিকা দ্রষ্টব্য); অনুরূপভাবে, যে সকল রঞ্জক পদার্থের $E°$ ফেরাস-ফেরিক সিস্টেমের $E°$ অপেক্ষা কম, ফেরিক লবণ তাহাদের বর্ণহীন করিতে পারে। প্রাণরসায়নে জারণ-বিজারণ বিভবের ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ; কারণ প্রাণীদেহে প্রতিনিয়ত বহু বিভিন্ন ধরণের জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া ঘটিতেছে। ইহাও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, যে-কোন জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ায় ইলেকট্রন অংশগ্রহণ করিয়া থাকে; একটি জারণ-বিজারণ সিস্টেম দ্বারা অপর আর একটি সিস্টেমের জারণক্রিয়া মূলতঃ পারস্পরিক ইলেকট্রন আদান-প্রদান বিক্রিয়া। সুতরাং, কোন সিস্টেমের জারণ বিজারণ বিভব $E°$-র মান সিস্টেমটির ইলেকট্রন সংযোগ-প্রবণতার (electron affinity) পরিমাপক।

তড়িৎচালক বল পরিমাপের ব্যবহারিক প্রয়োগ (Application of E. M. F. Measurements) : পরাবর্ত্য কোষের তড়িৎচালক বল পরিমাপের বহু গুরুত্বপূর্ণ প্রয়োগ আছে ; তন্মধ্যে কয়েকটি নিয়ে উল্লেখ করা হইল।

(i) রাসায়নিক বিক্রিয়ার আদর্শ মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন ΔG°-র পরিমাপ ; ΔG°-র মান হইতে বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের (K) মান নির্ণয়।

(ii) হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার, কুইনহাইড্রোন তড়িৎদ্বার, কাচ তড়িৎদ্বার, ইত্যাদি ব্যবহার করিয়া দ্রবণের pH পরিমাপ।

(iii) লবণের আর্দ্র-বিশ্লেষণ ধ্রুবক বা দ্রাব্যতার মান নির্ণয়।

(iv) আয়নের পরিবহনাংক নির্ণয় (তরল সংযোগ বিভব হইতে)।

(v) বিভব-ভিত্তিক টাইট্রেশন (potentiometric titrations), যথা ক্লোরাইড্ (Cl^-) আয়নের টাইট্রেশন; অ্যাসিড-ক্ষার টাইট্রেশন, ইত্যাদি।

বিভবের মান নির্দেশক সমীকরণে যেহেতু গাঢ়ত্ব (অ্যাকটিভিটি) পদ থাকে, অতএব উপযুক্ত পরাবর্ত্য কোষের বিভব পরিমাপ দ্বারা অধিকাংশ আয়নের গাঢ়ত্ব নির্ণয় করা যাইতে পারে ; তড়িৎচালক বল পরিমাপের অধিকাংশ প্রয়োগের ইহাই মূল নীতি। pH পরিমাপ ও বিভবভিত্তিক টাইট্রেশন সম্পর্কে পরবর্তী অধ্যায়ে আলোচনা করা হইবে।

ধাতু সংরক্ষণের তড়িৎরাসায়নিক পদ্ধতি (Electrochemical Protection of Metals) : আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভবের তালিকা হইতে সহজেই বুঝা যায়, দুইটি বিভিন্ন ধাতুকে পরস্পরের সংস্পর্শে রাখিলে উহাদের মধ্যে অধিকতর তড়িৎ-ঋণাত্মক ধাতুটির উপর কোন রাসায়নিক পদার্থ, যথা অ্যাসিডের প্রভাব নিতান্তই নগণ্য হইবে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, জিংক ও আয়রন পরস্পরের সংস্পর্শে থাকিলে জিংক আয়রনের পূর্বেই দ্রবীভূত হইবে। আয়রনকে জিংক দ্বারা গ্যালভানাইজ করিয়া উহাকে ক্ষয়কারী পদার্থের প্রভাবমুক্ত রাখিবার পদ্ধতির ইহাই মূল নীতি। আয়রনের তৈয়ারী জল সরবরাহ-নলের সহিত কপার নল যুক্ত থাকিলে আয়রন কেন অপেক্ষাকৃত দ্রুত ক্ষয়প্রাপ্ত হয় তাহার মূল কারণও এই একই। অবশ্য, আনুষঙ্গিক অতি-ভোল্টেজ (over-voltage) ইত্যাদি বিভিন্ন কারণে এই সরল নীতিটির কিছু কিছু ব্যত্যয় ঘটিতে দেখা যায়।

এই নীতির সর্বাপেক্ষা চমকপ্রদ প্রয়োগ হইল মৃত্তিকান্তরে প্রোথিত সরবরাহ নলের **ক্যাথোডীয় সংরক্ষণ পদ্ধতি** (Cathodic Protection)। পেট্রোলিয়ামের খনি হইতে শোধনাগারে, বা শোধনাগার হইতে বন্দর ইত্যাদিতে পেট্রোলিয়াম পরিবহন করিবার উদ্দেশ্যে মাটির নীচে শত শত মাইলব্যাপী সরবরাহ-

নল স্থাপন করা হয়। এইরূপ সরবরাহ নলের দ্রুত ক্ষয় রোধের উদ্দেশ্যে কিছু ব্যবধানে পরপর কয়েকটি ম্যাগনেসিয়াম খণ্ড সরবরাহ-নলের বৈদ্যুতিক সংস্পর্শে রাখা হয় এবং স্বল্পমাত্রার তড়িৎপ্রবাহ এইরূপে চালনা করা হয়, যাহাতে ম্যাগনেসিয়াম অ্যানোড ও সরবরাহ-নলটি ক্যাথোড রূপে কার্য করে। ম্যাগনেসিয়াম অপেক্ষাকৃত অধিক দ্রুত ক্ষয়প্রাপ্ত হয় এবং কিছুকাল পরপর উহা পরিবর্তিত করিয়া নূতন ম্যাগনেসিয়াম ব্যবহার করা হয়; ইহাতে অতি মূল্যবান সরবরাহ-নলের ক্ষয় যথেষ্ট হ্রাস পায়। এই পদ্ধতিকে ক্যাথোডীয় সংরক্ষণ পদ্ধতি বলা হয়। অনেক শহরের জল সরবরাহ-নলের ক্ষয় রোধের উদ্দেশ্যেও এই একই পদ্ধতি অবলম্বন করা হইয়া থাকে।

প্রশ্নমালা

1. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(ক) পরাবর্ত্য কোষ, (খ) ক্যাথোডীয় সংরক্ষণ পদ্ধতি, (গ) ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার ও (ঘ) গাঢ়ত্ব কোষ।

2. আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভবের সংজ্ঞা লিখ এবং আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ) ও আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (জারণ)-এর পার্থক্য ব্যাখ্যা কর। ভৌত রাসায়নিক গণনাতে এইরূপ বিভবের গুরুত্ব আলোচনা কর।

3. একটি পরাবর্ত্য গ্যালভানীয় কোষকে জলপূর্ণ একটি ট্যাঙ্কে নিমজ্জিত রাখিয়া উহাকে পরাবর্ত্যভাবে তড়িৎ উৎপন্ন করিতে দিলে ট্যাঙ্কের তাপমাত্রার কিরূপ পরিবর্তন ঘটিবে? যে তত্ত্বীয় সূত্রটিকে ভিত্তি করিয়া উত্তর দিবে, তাহা বিশদভাবে আলোচনা কর।

4. পূর্বোক্ত প্রশ্নটিতে তড়িৎবাহী তার সহ সমগ্র কোষটিকে জলপূর্ণ ট্যাঙ্কে নিমজ্জিত রাখিলে কিরূপ পরিবর্তন পরিলক্ষিত হইবে?

5. (ক) পরাবর্ত্য অক্সিজেন তড়িৎদ্বার, (খ) যে পরাবর্ত্য তড়িৎদ্বারের অর্ধ-কোষ বিক্রিয়া নিম্নরূপ : $N_2+2H_2O+e=NH_3+\frac{1}{2}H_2+NO_2^-$ এবং (গ) যে পরাবর্ত্য কোষের রাসায়নিক বিক্রিয়ার মোট ফলাফল হইল দ্রবণে $MgBr_2$ উৎপাদন, এই কোষগুলির বিভবের মান নির্ণয় কর।

6. নিম্নলিখিত কোষগুলির অর্ধ-কোষ বিক্রিয়া ও সম্পূর্ণ-কোষ বিক্রিয়া লিখ :

(i) $Ag \mid Ag^+, I^-, AgI(s) \mid Ag$ (ii) $Ag \mid Ag^+ \parallel Au^{+++} \mid Au$

(iii) $Cd(Hg)(l) \mid CdSO_4, nH_2O(s) \mid CdSO_4, Hg_2SO_4(s) \mid Hg$

(iv) $Pt \mid H_2 \mid H^+ \parallel Zn^{++} \mid Zn$

ইহাদের EMF গণনা কর।

7. নিম্নলিখিত বিক্রিয়াগুলি যে কোষে সংঘটিত হয় তাহাদের সংকেত লিখ :—

(i) $Zn(s)+Cl_2(g) \rightleftharpoons Zn^{++}+2Cl^-$

(ii) $AgCl+\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons Ag+H^++Cl^-$

(iii) $Fe^{+++}+Ag \rightleftharpoons Fe^{++}+Ag^+$

উনবিংশ অধ্যায়

অ্যাসিড ও ক্ষার ; *p*H ও সূচক

(Acids and Bases ; *p*H and Indictaors)

অ্যাসিড ও ক্ষারের প্রাচীন ধারণা ও উহাদের বিয়োজন-ধ্রুবক (Classical Concepts of Acids and Bases and their Dissociation Constant) : সাধারণতঃ অ্যাসিড বলিতে আমরা সেই সকল পদার্থকে বুঝি যাহাদের সংগঠক হাইড্রোজেন আয়নসমূহ ধাতুদ্বারা প্রতিস্থাপনযোগ্য, এবং যাহারা অম্লস্বাদযুক্ত, ক্ষয়কারী প্রকৃতিবিশিষ্ট ও সূচক পদার্থের বর্ণ পরিবর্তনে সক্ষম, ইত্যাদি গুণবিশিষ্ট। আঙ্গিক বিচারে অ্যাসিডের এইরূপ সংজ্ঞা মোটামুটিভাবে যথেষ্ট সন্তোষজনক, কিন্তু ইহার ভিত্তিতে বিভিন্ন অ্যাসিডের তীব্রতার মাত্রিক পরিমাপ করিতে গেলেই অসুবিধার সম্মুখীন হইতে হয়। অবশ্য, জলীয় দ্রবণে সকল অ্যাসিডই জলের হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করে (৩৭২ পৃষ্ঠার পাদটীকা দ্রষ্টব্য) এবং যে-কোন ক্ষারের উপস্থিতিতেই উহার মান হ্রাস পায় (অর্থাৎ, OH^- আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায়) ; সুতরাং, অ্যাসিড ও ক্ষারের এই ধর্মের ভিত্তিতে উহাদের আপেক্ষিক তীব্রতার মাত্রিক পরিমাপ সম্ভব।

হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব যেহেতু অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্র (৩৭৩ পৃষ্ঠা) দ্বারা বিয়োজন-ধ্রুবকের সহিত সম্পর্কিত, অতএব বিভিন্ন অ্যাসিড ও ক্ষারের বিয়োজন-ধ্রুবক K_a ও K_b-র মান তুলনা করিলে উহাদের আপেক্ষিক তীব্রতার পরিমাপ পাওয়া যাইতে পারে।

অ্যাসিড : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$: $\therefore K_a = \dfrac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \dfrac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$

ক্ষার : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$; $\therefore K_b = \dfrac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \dfrac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$

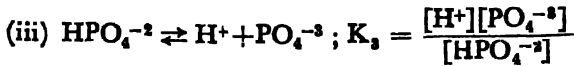
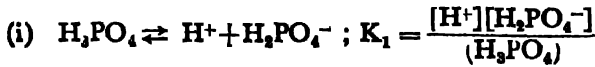
উপরিউক্ত সমীকরণগুলি কেবলমাত্র মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য ; তীব্র অ্যাসিড ও ক্ষারসমূহ তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ বলিয়া উহাদের ক্ষেত্রে অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্র প্রযোজ্য নহে। সুতরাং, বিয়োজন-ধ্রুবকের (যাহাকে স্বাভাবিকভাবে প্রোটোলিসিস ধ্রুবকও বলা হয়) পারস্পরিক তুলনা দ্বারা তীব্রতার আপেক্ষিক পরিমাপ কেবলমাত্র মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের ক্ষেত্রেই সম্ভব।

বহুক্ষারীয় অ্যাসিড (Polybasic Acids) : ফসফরিক অ্যাসিড, সালফিউরিক অ্যাসিড, প্রভৃতি বহুক্ষারীয় অ্যাসিডসমূহ একাধিক বিভিন্ন পর্যায়ে

আয়নায়িত হয় এবং উহাদের প্রোটন বিয়োজনের বিভিন্ন পর্যায়ে বিয়োজন-ধ্রুবকের মান বিভিন্ন। পর্যায়ক্রমিক বিয়োজন-ক্রিয়া নিম্নরূপ হইয়া থাকে :

$$\text{(i)}\quad H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \,;\; K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{(H_3PO_4)}$$

$$\text{(ii)}\quad H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{-2} \,;\; K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\text{(iii)}\quad HPO_4^{-2} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{-3} \,;\; K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{-3}]}{[HPO_4^{-2}]}$$

বিয়োজন-ক্রিয়ার ক্রমপর্যায়সমূহের বিয়োজন-ধ্রুবকের মান ক্রমশঃ হ্রাস পায়, কারণ অ্যাসিডের অবশিষ্টাংশের ঋণাত্মক আধান ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাওয়ার ফলে অবশিষ্টাংশের প্রোটন আবর্ষণের মাত্রাও ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায়। এই কারণে সর্বদাই লক্ষ্য করা যায় যে, $K_1 > K_2 > K_3$। ফসফরিক অ্যাসিডের ক্ষেত্রে $K_1 = 1.1 \times 10^{-2}$; $K_2 = 7.5 \times 10^{-8}$; $K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$; কার্বনিক অ্যাসিডের ক্ষেত্রে $K_1 = 4.31 \times 10^{-7}$: $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$।

অ্যাসিড ও ক্ষারের তীব্রতা প্রকাশের আধুনিক পদ্ধতি (Modern Method of Expressing Acid and Base Strength) : $[H^+]$-কে pH দ্বারা প্রকাশের অনুরূপ একটি পদ্ধতি আজকাল K_a-কে প্রকাশ করিবার জন্য সুপ্রচলিত, অর্থাৎ, K_a-এর বদলে pK_a ব্যবহৃত হয়, যাহার সংজ্ঞা নিম্নরূপ —

$$pK_a = -\log_{10} K_a \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (19.1)$$

ইহা বুঝা প্রয়োজন যে, এই পদ্ধতিতে কোন নতুন নীতির আশ্রয় লওয়া হয় নাই, নিতান্তই প্রকাশভঙ্গীর সুবিধার্থে এইরূপ পদ্ধতি অবলম্বন করা হয়।

ক্ষারের তীব্রতা প্রকাশের ক্ষেত্রে অবশ্য সম্পূর্ণ নূতন নীতি অবলম্বন করা হয়। ব্রায়নস্টেড তত্ত্ব (৪৩৬ পৃষ্ঠা) অনুযায়ী সকল ক্ষারই প্রোটন-গ্রাহক (proton acceptors)। যথা, NH_3 (ক্ষার) প্রোটন গ্রহণ করিয়া NH_4^+ আয়নে রূপান্তরিত হয় ; OH^- আয়ন (ক্ষার) অনুরূপভাবে H_2O গঠন করে, ইত্যাদি। NH_4^+ আয়ন ও H_2O-কে যথাক্রমে NH_3 (ক্ষার)-এর ও OH^- আয়নের (ক্ষার) পরিপূরক অ্যাসিড (conjugate acid) বলা হয়। আধুনিক পদ্ধতিতে কোন ক্ষারের তীব্রতা প্রকাশ করিতে হইলে উহার পরিপূরক অ্যাসিডটির pK_a-র মান উল্লেখ করা হয়। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, অ্যামোনিয়ার ক্ষারীয় তীব্রতা প্রকাশ করিতে হইলে উহা NH_3-র K_b দ্বারা [(i) নং সমীকরণ] প্রকাশ না করিয়া NH_3-র পরিপূরক অ্যাসিড NH_4^+ আয়নের pK_a [(ii) নং সমীকরণ] দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

(i) $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$ (ii) $K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{(NH_4^+)}$

$\therefore \; pK_a + pK_b = pKw$ ... ... (19.2)

অর্থাৎ, 25°C তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়ার ক্ষারীয় বিয়োজন-ধ্রুবক K_b-র মান 10^{-5} হইলে উহার $pK_b=5$ এবং $pK_a=pKw-5=14-5=9$ হইবে। আধুনিক

অ্যাসিডের তীব্রতা (Strength of Acids)

$pK_a \downarrow$		WEAK ACIDS (K_a values, ~25°C)
		Very Strong :—$HClO_4$, HI, HBr, HCl, HNO_3, CCl_3COOH
1—2		$Cl_2CHCOOH$, Oxalic A., H_2SO_4, Maleic A., H_3PO_4 5.2 × 3.7 × 1.7 × 1.2 × 1.1 × 10^{-2}
2—3		$CNCH_2COOH$, Malonic A. $ClCH_2COOH$, Salicylic A 3.7 × 1.6 × 1.55 × 1.0 × 10^{-3}
3—4		HF, Citric A., Nitrous A., H.COOH, HCNO Lactic A. 9 × 8 × 6 2 × 1.5 × 1.3 10^{-4}
4—5		Succinic A., C_6H_5COOH, CH_3COOH, C_4H_9 COOH, C_3H_7COOH 6.7 × 6.1 × 1.8 × 1.5 × 1.3 × 10^{-5}
5—6		
6—7		H_2CO_3 4.3 × 10^{-7}
7—8		
8—9		HCN 1.3 × 10^{-9}
9—10		Boric Acid 6 × 10^{-10}, Phenol 1.3 × 10^{-10}
10—11		
11—12		H_2O_2 2 × 10^{-12}
$pK_a \downarrow$ $=14-pK_b$	$pK_b \downarrow$	WEAK BASES (K_b-values, ~25°C)
11—12	2—3	$(C_2H_5)_2NH(1.2 \times 10^{-3})$
10—11	3—4	$(CH_3)_2NH$, $C_2H_5NH_2$, CH_3NH_2 5.0 × 4.6 × 4.0 × 10^{-4}
9—10	4—5	$(CH_3)_3N$ NH_3 6.5 × 1.8 × 10^{-5}
$(pK_a)\rightarrow$		Hydrazine, Pyridine, Aniline, $(C_6H_5)_2NH$ Urea K_b2.2 × 10^{-6} 2.3 × 10^{-9} 5 × 10^{-10} 6.9 × 1.5 × 10^{-14} (8.34) (5.36) (4.70) (0.84) (0.18)

রীতি অনুযায়ী বলা হয় যে, pKa-এর মান যত অধিক হইবে, অ্যাসিডের তীব্রতা তত কম এবং ক্ষারের তীব্রতা তত বেশী হইবে। ইহা বুঝা প্রয়োজন যে, আমরা

অ্যাসিড ও ক্ষার উভয়কেই অ্যাসিড হিসাবে গণ্য করিয়া উহাদের তীব্রতাকে অ্যাসিড বিয়োজন-ধ্রুবকের ঘাত হিসাবে প্রকাশ করিতেছি। এই পদ্ধতিটি যথেষ্ট সরল ও যুক্তিসঙ্গত এবং ইহার ব্যবহার ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতেছে।

জৈব অ্যাসিডের তীব্রতা সম্বন্ধে মন্তব্য (Strength of Organic Acids) : উপরোক্ত তালিকা হইতে লক্ষ্য করা যায় যে, কোন অ্যাসিডের অ্যানায়নটির হাইড্রোজেন পরমাণুসমূহ ঋণাত্মক (অর্থাৎ, ইলেকট্রন আকর্ষণকারী) মূলক, যথা Cl, CN ইত্যাদি দ্বারা প্রতিস্থাপিত করিলে অ্যাসিডটির তীব্রতা বৃদ্ধি পায়, কারণ ইহার ফলে অ্যানায়নটির ($-COO^-$) প্রান্তিক অংশটি অধিকতর ধনাত্মক হইবার দরুণ উহা হাইড্রোজেন আয়নকে আরও অধিক বিকর্ষণ করে। উদাহরণস্বরূপ, অ্যাসেটিক, মনোক্লোরো-অ্যাসেটিক, ডাইক্লোরো-অ্যাসেটিক ও ট্রাইক্লোরো-অ্যাসেটিক অ্যাসিড শ্রেণীতে অ্যাসিডের তীব্রতা উল্লিখিত ক্রমানুযায়ী বৃদ্ধি পায় এবং ট্রাইক্লোরো-অ্যাসেটিক অ্যাসিডের তীব্রতা বস্তুতঃপক্ষে প্রায় নাইট্রিক অ্যাসিডের সহিত তুলনীয়। অ্যাসেটিক, মনোফ্লুয়োরো, ডাইফ্লুয়োরো ও ট্রাই-ফ্লুয়োরোঅ্যাসেটিক অ্যাসিডের ক্ষেত্রেও এই একই যুক্তি প্রযোজ্য। ইহাও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, কার্বনিক অ্যাসিডের তীব্রতা হাইড্রোসায়নিক অ্যাসিড অপেক্ষা

অ্যাসিড	K_a	অ্যাসিড	K_a
CH_3COOH	2×10^{-5}	CH_3COOH	2×10^{-5}
$ClCH_2COOH$	155×10^{-5}	FCH_2COOH	210×10^{-5}
$Cl_2CHCOOH$	$5,200 \times 10^{-5}$	$F_2CHCOOH$	303×10^{-5}
Cl_3CCOOH	$120,000 \times 10^{-5}$	F_3CCOOH	$185,000 \times 10^{-5}$

বেশী এবং KCN-কে দীর্ঘকাল বায়ুতে উন্মুক্ত রাখিলে উহার K_2CO_3-তে রূপান্তরিত হইবার ইহাই মূল কারণ। অনেক ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে, আত্মহত্যা করিবার উদ্দেশ্যে KCN সেবন করা সত্ত্বেও মৃত্যু ঘটে নাই ; উল্লিখিত বিক্রিয়ার ফলে KCN K_2CO_3-তে রূপান্তরিত হইবার ফলেই এইরূপ ঘটিয়া থাকে। কার্বলিক অ্যাসিড কার্বন ডাইঅক্সাইড (কার্বনিক অ্যাসিড) অপেক্ষা মৃদু ; এই কারণে কার্বলিক অ্যাসিডের সোডিয়াম লবণের (C_6H_5ONa) মধ্য দিয়া CO_2 গ্যাস চালিত করিলে কার্বলিক অ্যাসিড অধঃক্ষিপ্ত হয় ; বিপরীতভাবে, লক্ষ্য করা যায় যে, ফেনল NaOH-এ দ্রবীভূত হয়, কিন্তু উহা Na_2CO_3-তে অদ্রবণীয়।

অজৈব অ্যাসিডের তীব্রতা (Strength of Inorganic Acids) : অজৈব অ্যাসিডসমূহের তীব্রতার ক্রমপর্যায় নিম্নরূপ :

$$HClO_4 > HI > HBr > HNO_3 > HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$$

অনুরূপ গঠনবিশিষ্ট অক্সিঅ্যাসিডসমূহের মধ্যে যে অ্যাসিডের কেন্দ্রীয় পরমাণুটি যত বেশী তড়িৎ-ঋণাত্মক (অর্থাৎ, ইলেকট্রন আকর্ষণকারী) সেই অ্যাসিডের তীব্রতা তত বেশী। নিম্নের তালিকায় S, Se ও Te এবং Cl, Br ও I ঘটিত অনুরূপ গঠনের অক্সিঅ্যাসিডসমূহের তীব্রতার তুলনা করা হইয়াছে। জৈব অ্যাসিডের হাইড্রোজেন পরমাণুকে কোন ঋণাত্মক মূলক দ্বারা প্রতিস্থাপিত করিলে

অ্যাসিড	প্রাথমিক বিয়োজন ধ্রুবক K_1	অ্যাসিড	K_a
H_2SO_3	1.7×10^{-2}	HOCl	3.5×10^{-8}
H_2SeO_3	3×10^{-3}	HOBr	2×10^{-9}
H_2TeO_3	6×10^{-6}	HOI	5×10^{-13}

যে কারণে উহার তীব্রতা বৃদ্ধি পায়, অজৈব অ্যাসিডসমূহের উল্লিখিত আচরণেরও সেই একই কারণ।

এই একই কারণে নিম্নতর অক্সিঅ্যাসিড অপেক্ষা উচ্চতর অক্সিঅ্যাসিড অপেক্ষাকৃত অধিক তীব্র হইয়া থাকে, কারণ পূর্বোক্ত ক্ষেত্রে কেন্দ্রীয় পরমাণুটির ধনাত্মক আধান বস্তুতঃপক্ষে অপেক্ষাকৃত বেশী, অর্থাৎ ইলেকট্রন আকর্ষণের ক্ষমতা অপেক্ষাকৃত অধিক। হাইড্রোজেন হ্যালাইডসমূহের তীব্রতার ক্রমপর্যায় অবশ্য ইহার বিপরীত: HI>HBr>HCl ; ইহার কারণ, হ্যালোজেন পরমাণুটির আয়তন যত অধিক হইবে উহার আধান-ঘনত্ব (charge density) তত হ্রাস পাইবে এবং এই কারণে ঋণাত্মক হ্যালাইড আয়ন হইতে হাইড্রোজেন আয়ন তত সহজে বিচ্যুত হইবে।

ক্ষারের তীব্রতা সম্বন্ধে মন্তব্য (Remarks on the Strength of Bases): জৈব ক্ষারসমূহের মধ্যে ডাই-ইথাইলঅ্যামিন, পিপারিডিন ও গুয়ানিডিনের তীব্রতা সর্বাধিক। ইহা লক্ষণীয় যে, অ্যামোনিয়া, মিথাইলঅ্যামিন, ডাইমিথাইলঅ্যামিন ও ট্রাইমিথাইলঅ্যামিন এবং অ্যামোনিয়া, ইথাইলঅ্যামিন, ডাইইথাইলঅ্যামিন ও ট্রাইইথাইলঅ্যামিন শ্রেণীর ক্ষেত্রে সেকেণ্ডারী অ্যামিন পর্যন্ত তীব্রতা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায়, কিন্তু সেকেণ্ডারী অ্যামিনের তুলনায় টারশিয়ারী অ্যামিনের তীব্রতা অনেক কম। টারশিয়ারী অ্যামিনে নাইট্রোজেন পরমাণুর চতুর্দিকে তিনটি অ্যালকিল মূলক থাকিবার ফলে সম্ভবতঃ ত্রিমাত্রিক বাধার (steric hindrance) দরুণ নাইট্রোজেনের নিঃসঙ্গ ইলেকট্রনজোটটির কার্যকারিতা কিছুটা ক্ষুণ্ণ হয় এবং এই কারণেই উহার ক্ষারীয় তীব্রতা হ্রাস পায়। ইহাও লক্ষণীয় যে, অ্যামোনিয়ার

তুলনায় অ্যানিলিন ও পিরিডিন অত্যন্ত মৃদু ক্ষার, এবং অ্যালকিল ও অ্যারিল অ্যামিনসমূহের মধ্যে ডাইইথাইলঅ্যামিনের তীব্রতা সর্বাধিক।

অ্যাসিডের তীব্রতা নির্ণয়ের অন্যান্য পদ্ধতি (Other Methods of Determining Acid Strength) : অ্যাসিড ও ক্ষারের তীব্রতা নির্ণয়ের অন্যান্য কয়েকটি পদ্ধতি এক সময়ে বেশ প্রচলিত ছিল; যথা, একটি ক্ষারের দুইটি অ্যাসিডের মধ্যে বন্টন পরিমাপন (কিম্বা ইহার বিপরীত), অ্যাসিড কিম্বা ক্ষারের বিশেষ বিশেষ বিক্রিয়ার উপর অনুঘটন ক্ষমতা নির্দ্ধারণ, ইত্যাদি। এই সব পদ্ধতিগুলির ফলাফল মাত্রিক বিচারে খুব একটা নির্ভরযোগ্য হয় না। সুতরাং আধুনিক ভৌত রসায়নে ইহাদের প্রয়োগ খুবই সীমিত ও আমরা ইহাদের সম্বন্ধে আর আলোচনা করিব না।

উদাহরণ 1 : কস্টিক সোডা দ্বারা সালফিউরিক ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের প্রশমন-তাপ যথাক্রমে 15,650 ও 13,700 ক্যালরি। 1 তুল্যাংক সোডিয়াম ক্লোরাইডে 1 তুল্যাংক সালফিউরিক অ্যাসিড যুক্ত করিলে 650 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয়। অ্যাভিডিটি অর্থাৎ তীব্রতার অনুপাত গণনা কর।

$\frac{1}{2}H_2SO_4+NaCl \rightleftharpoons \frac{1}{2}Na_2SO_4+HCl$ বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণমাত্রায় নিষ্পন্ন হইলে 15,650−13,700=1950 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হইত। বাস্তবক্ষেত্রে 650 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হইতে দেখা যায়। সুতরাং, HCl প্রতিস্থাপনের মাত্রা $=(650/1950)\times100=33\%$। অতএব, HCl-এর তীব্রতা : H_2SO_4-এর তীব্রতা $=67:33=2:1$।

অ্যাসিড ও ক্ষারের ব্রয়নস্টেড-লাউরি তত্ত্ব (Brönsted Lowry Theory of Acids and Bases) : অ্যাসিড ও ক্ষারের যে সাধারণ সংজ্ঞার সহিত আমরা পরিচিত, তাহাতে হাইড্রোজেন ও হাইড্রক্সিল আয়নের উপস্থিতির উপর সর্বাধিক গুরুত্ব আরোপ করা হইয়াছে। জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে এইরূপ সংজ্ঞা যদিও যথেষ্ট উপযোগী, কিন্তু অজলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে উহা প্রয়োগ করিতে গেলে অসুবিধার সম্মুখীন হইতে হয়। স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, হাইড্রক্সিল আয়নের উপস্থিতিকে ক্ষারীয় ধর্মের সার্বজনীন শর্তরূপে গণ্য করা যাইতে পারে না, কারণ হাইড্রক্সিল মূলক-বিহীন অনেক দ্রাবকে হাইড্রক্সিল মূলকবিহীন অনেক পদার্থের ক্ষারীয় ধর্ম লক্ষ্য করা গিয়াছে, যথা, তরল অ্যামোনিয়াতে সোডামাইড, এবং এমন কি বেঞ্জিন দ্রাবকে অ্যামোনিয়া ও অ্যামিনসমূহ, ইত্যাদি।

1923 খ্রীস্টাব্দে ব্রয়নস্টেড ও লাউরি অ্যাসিড ও ক্ষারের এমন একটি সংজ্ঞা প্রস্তাব করেন যাহা সকলপ্রকার দ্রাবকে অ্যাসিড-ক্ষারীয় আচরণের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইয়া থাকে। সাধারণ প্রচলিত সংজ্ঞার ন্যায় এই নতুন সংজ্ঞাতেও অ্যাসিড ধর্মকে হাইড্রোজেন আয়ন বা প্রোটনের সহিত সম্পর্কিত বলিয়া মনে করা হয়, কিন্তু ক্ষারের সংজ্ঞা সম্পূর্ণ নূতনভাবে বর্ণিত হয়। ব্রয়নস্টেডের এই নূতন তত্ত্বের

সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ ও লক্ষণীয় বিষয় এই যে, এই তত্ত্বে অ্যাসিড ও ক্ষারের যথাক্রমে প্রোটন প্রদান ও গ্রহণের নিজস্ব দ্রাবক-নিরপেক্ষ স্বাভাবিক প্রবণতা হেতু উভয়ের মধ্যে একটি যোগসূত্র খুঁজিয়া লওয়া হইয়াছে, এবং এই প্রবণতা কোন নির্দিষ্ট দ্রাবকের উপস্থিতির উপর নির্ভরশীল নহে। উহাদের সংজ্ঞা এবং তাহার কয়েকটি প্রয়োগ নিম্নে আলোচিত হইল।

অ্যাসিড ও ক্ষারের এই আধুনিক তত্ত্বের উপযোগিতা লক্ষ্য করিয়া ইহা মোটামুটি সার্বজনীন ভাবে স্বীকৃত হইয়াছে। বিজ্ঞানী লিউইস (G.N. Lewis) অবশ্য এই তত্ত্বের কিছুটা পরিবর্ধন করেন। তাঁহার মতে, ব্রনস্টেড সংজ্ঞাটির প্রয়োগক্ষেত্র অপেক্ষাকৃত সীমিত এবং প্রোটনের অস্তিত্বের উপর অতিমাত্রায় নির্ভরশীল, 'Proton cult'। যে-সকল অণুর (অতিরিক্ত যোজ্যতা-বন্ধন গঠনের জন্য প্রয়োজনীয়) ইলেকট্রনের অভাব আছে সেই ধরণের প্রোটন-বিহীন পদার্থ, যথা BF_3, $AlCl_3$, SO_2, SO_3 ইত্যাদিকেও তিনি অ্যাসিড শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত করেন এবং যে-সকল পদার্থে অন্ততঃপক্ষে একটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোটের অস্তিত্ব আছে তাহাদিগকে ক্ষার হিসাবে গণ্য করেন। লিউইস মতবাদ অনুসারে, যে কোন প্রকার অসমযোগী বন্ধন (co-ordinate covalency) গঠনকেই অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়া হিসাবে মনে করা যাইতে পারে। সাধারণতঃ, লিউইস তত্ত্ব অপেক্ষা ব্রনস্টেড তত্ত্বের প্রচলন অপেক্ষাকৃত বেশী এবং সম্মুখ নিম্নে শেষোক্ত তত্ত্বটি বিশদভাবে আলোচনা করা হইল।

অ্যাসিডের সংজ্ঞা ঃ

(i) যে সকল অণুর প্রোটন প্রদানের প্রবণতা আছে তাহাই অ্যাসিড।

(ii) কোন নির্দিষ্ট দ্রাবকে কোন অ্যাসিডের বিয়োজন-মাত্রা ঐ দ্রাবকটির প্রোটন গ্রহণের ক্ষমতার উপর নির্ভরশীল।

ক্ষারের সংজ্ঞা ঃ

(i) যে সকল অণুর প্রোটনের সহিত সংযুক্ত হইবার প্রবণতা আছে, তাহাই ক্ষার।

ব্রনস্টেড্-এর অ্যাসিড—ক্ষার তত্ত্বের তিনটি সিদ্ধান্ত আমাদের পক্ষে বিশেষভাবে প্রণিধানযোগ্য। তাহারা হইল —

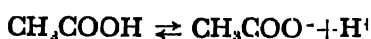
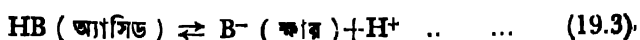
(১) অ্যাসিড ক্ষারের পরিপূরক ধর্ম ;

(২) প্রশমন-ক্রিয়া মাত্রেই $(\text{অ্যাসিড})_1 + (\text{ক্ষার})_2 \rightleftharpoons (\text{অ্যাসিড})_2 + (\text{ক্ষার})_1 \ldots$ এই সাধারণ সংকেত দ্বারা প্রকাশযোগ্য, এবং,

(৩) অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমন ক্রিয়া, অ্যাসিডের বিয়োজন ক্রিয়া, আর্দ্রবিশ্লেষণ, এবং বাফার ক্রিয়া—এই সমস্ত বিক্রিয়াই উপরোক্ত অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমনের সাধারণ সংকেতেরই ভিন্ন ভিন্ন প্রকাশভঙ্গী মাত্র।

(১) পরিপূরক অ্যাসিড-ক্ষার (Conjugate Acid-Base) :

অ্যাসিড ও ক্ষারের উল্লিখিত সংজ্ঞার একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ ও যুক্তিসঙ্গত ফলাফল এই যে, অ্যাসিডের যেহেতু প্রোটন প্রদানের প্রবণতা বর্তমান, অতএব প্রোটন প্রদানের পর অ্যাসিডের অবশিষ্টাংশটিকে ক্ষার হিসাবে গণ্য করা উচিত, কারণ বিপরীত বিক্রিয়া অনুযায়ী উহার অবশ্যই প্রোটন সংযোগের প্রবণতা থাকিতে হইবে। ইহা নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

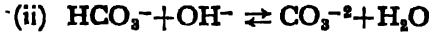
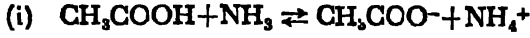
$$HB \text{ (অ্যাসিড) } \rightleftharpoons B^- \text{ (ক্ষার) } + H^+ \quad .. \quad ... \quad (19.3)$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

HB ও B^--কে পরিপূরক অ্যাসিড-ক্ষার জোট বলা হয়। সুতরাং অ্যাসিটেট আয়নকে (বস্তুতঃপক্ষে যে-কোন অ্যানায়নকেই) ক্ষার রূপে গণ্য করা যাইতে পারে। এই ধারণা অনুসারে অ্যাসিটেট আয়ন, সায়ানাইড আয়ন, অ্যামোনিয়া $(PO_4)^{3-}$, ইত্যাদি ক্ষারীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট, কারণ উহাদের সহিত প্রোটন সংযুক্ত হইয়া যথাক্রমে CH_3COOH, HCN, NH_4^+ $(HPO_4)^{2-}$, ইত্যাদি পরিপূরক অ্যাসিড গঠনের প্রবণতা বর্তমান। অনুরূপভাবে, HSO_4^- আয়নকে সালফিউরিক অ্যাসিডের পরিপূরক ক্ষার হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে। কস্টিক সোডাকে ক্ষার নামে অভিহিত না করিয়া প্রকৃতপক্ষে হাইড্রক্সিল আয়নকে ঐ নামে উল্লেখ করা উচিত। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, যে অ্যাসিড যত তীব্র উহার পরিপূরক ক্ষারটি তত মৃদু এবং যে ক্ষারের তীব্রতা যত বেশী তাহার পরিপূরক অ্যাসিডের তীব্রতা তত কম। সুতরাং, অ্যাসেটিক অ্যাসিড যেহেতু হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড অপেক্ষা মৃদু, অতএব অ্যাসিটেট আয়ন ক্লোরাইড আয়ন অপেক্ষা অধিকতর তীব্র ক্ষার।

পরিপূরক তত্ত্বের সুবিধা এই যে, ইহার ফলে কেবলমাত্র কোন নির্দিষ্ট ক্ষার সম্পর্কে আলোচনা না করিয়া উহার পরিপূরক অ্যাসিডটি সম্পর্কেও আলোচনা করা যাইতে পারে। যথা, অ্যামোনিয়ার ক্ষারীয় তীব্রতা বিচার করা এবং অ্যামোনিয়ার পরিপূরক অ্যাসিড, NH_4^+ আয়নের অ্যাসিড তীব্রতা বিচার করা সমার্থক (৪২৭ পৃষ্ঠা)। সুতরাং ব্রনস্টেড তত্ত্বে সকল প্রকার অ্যাসিড ও ক্ষারকে একটি সাধারণ দৃষ্টিকোণ হইতে বিচার করা সম্ভব হয়, যথা অ্যাসিড, অথবা ক্ষারের পরিপূরক অ্যাসিডের তীব্রতা ; ক্ষারের তীব্রতা বিচার করার আদৌ কোন প্রয়োজন হয় না।

(২) ব্রন্‌স্টেড তত্ত্বের আলোকে প্রশমন-ক্রিয়া : ব্রন্‌স্টেড তত্ত্ব অনুযায়ী যে কোন অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়াই প্রকৃতপক্ষে পরিপূরক অ্যাসিড ও ক্ষার গঠন মাত্র। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, নিম্নলিখিত (i) নং সমীকরণ অনুযায়ী

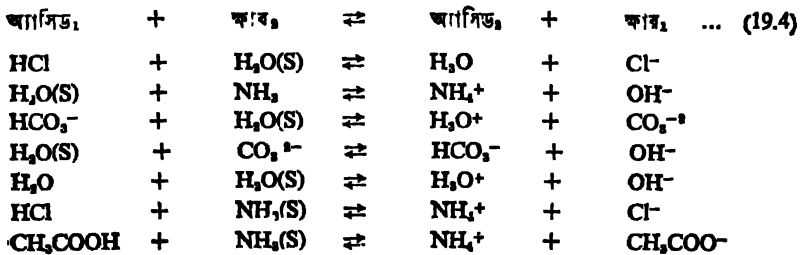
$$\text{(i)}\quad CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$\text{(ii)}\quad HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{-2} + H_2O$$

অ্যামোনিয়া দ্বারা অ্যাসেটিক অ্যাসিডের প্রশমন কালে প্রকৃতপক্ষে অ্যাসিটেট আয়ন (অ্যাসেটিক অ্যাসিডের পরিপূরক ক্ষার) ও অ্যামোনিয়াম আয়ন (অ্যামোনিয়ার পরিপূরক অ্যাসিড) উৎপন্ন হইয়েছে মাত্র। অনুরূপভাবে, ক্ষার দ্বারা কার্বনেট প্রশমনের দ্বিতীয় পর্যায়ে, অর্থাৎ হাইড্রক্সিল আয়ন (OH^-) দ্বারা বাইকার্বোনেট আয়নের (HCO_3^-) প্রশমনকালে কার্বনেট আয়ন CO_3^{--}(HCO_3^- অ্যাসিডের পরিপূরক ক্ষার) ও H_2O(OH^- ক্ষারের পরিপূরক অ্যাসিড) উৎপন্ন হয়। সুতরাং, যে-কোন অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়াকে নিম্নলিখিতভাবে দেখানো হইতে পারে :

$$\text{অ্যাসিড}_1 + \text{ক্ষার}_2 \rightleftharpoons \text{ক্ষার}_1 + \text{অ্যাসিড}_2 \quad \ldots \quad \ldots \quad (19.4)$$

অ্যাসিড$_1$—ক্ষার$_1$ ও অ্যাসিড$_2$-ক্ষার$_2$ পরিপূরক অ্যাসিড-ক্ষার জোট। সুতরাং, অ্যাসিড$_1$—ক্ষার$_1$ ও অ্যাসিড$_2$-ক্ষার$_2$ পরিপূরক জোটদ্বয়ের অ্যাসিড দুইটির তীব্রতা জানা থাকিলে প্রশমন-মাত্রা, অর্থাৎ উল্লিখিত প্রশমন বিক্রিয়াটির সাম্যাবস্থার অবস্থান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

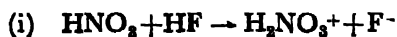
(৩) বিয়োজন, আর্দ্র-বিশ্লেষণ এবং বাফার ক্রিয়া

(i) বিয়োজন মাত্রেই প্রকৃত বিচারে উপরোক্ত সাধারণ সমীকরণ অনুসারে দ্রবণের সঙ্গে প্রোটন বণ্টন বিক্রিয়া। নিম্নের কয়েকটি উদাহরণ হইতে ইহা সহজেই প্রতিভাত হইবে (S চিহ্ন দ্রাবকের নির্দেশক) :—

অ্যাসিড$_1$	+	ক্ষার$_2$	⇌	অ্যাসিড$_2$	+	ক্ষার$_1$ ... (19.4)
HCl	+	$H_2O(S)$	⇌	H_3O	+	Cl^-
$H_2O(S)$	+	NH_3	⇌	NH_4^+	+	OH^-
HCO_3^-	+	$H_2O(S)$	⇌	H_3O^+	+	CO_3^{-2}
$H_2O(S)$	+	CO_3^{2-}	⇌	HCO_3^-	+	OH^-
H_2O	+	$H_2O(S)$	⇌	H_3O^+	+	OH^-
HCl	+	$NH_3(S)$	⇌	NH_4^+	+	Cl^-
CH_3COOH	+	$NH_3(S)$	⇌	NH_4^+	+	CH_3COO^-

সুতরাং দেখা যাইতেছে দ্রাবকের প্রোটন দান বা গ্রহণ ক্ষমতার উপর বিয়োজন-মাত্রা নির্ভর করে। ইহার একটি চরম উদাহরণ নিম্নে দেখান হইল।

তরল HF-এর প্রোটন গ্রহণক্ষমতা ন্যূনতম। এই দ্রাবকে নাইট্রিক অ্যাসিডের ন্যায় তীব্র অ্যাসিডেরও অ্যাসিড ধর্ম পরিস্ফুট হইতে পারে না, কারণ অ্যাসিড হইতে দ্রাবকে প্রোটন স্থানান্তরকরণ সম্ভব হয় না। বস্তুতঃপক্ষে, ইহার বিপরীত দিকে, অর্থাৎ দ্রাবক হইতে নাইট্রিক অ্যাসিডে প্রোটন স্থানান্তরিত হয় ((i) নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য)। জলে অ্যামোনিয়া দ্রবীভূত করিলে যে বিক্রিয়া ((ii) নং সমীকরণ) ঘটে তাহার সহিত এই বিক্রিয়ার সাদৃশ্য লক্ষণীয়:

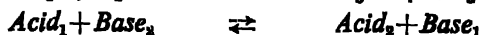
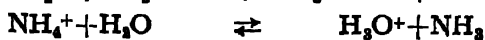
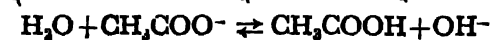
$$\text{(i)} \quad HNO_3+HF \rightarrow H_2NO_3^{+}+F^{-}$$

$$\text{(ii)} \quad NH_3+HOH \rightarrow NH_4^{+}+OH^{-}$$

সুতরাং, অ্যামোনিয়া ও OH^- আয়নকে ক্ষার হিসাবে গণ্য করা যতখানি যৌক্তিক এই ক্ষেত্রে নাইট্রিক অ্যাসিড ও ফ্লুয়োরাইড আয়নকে ক্ষার রূপে গণ্য করার যৌক্তিকতাও ঠিক ততখানি। এই তথ্যটি ব্রনস্টেড তত্ত্বের এই মূল বক্তব্যকেই সমর্থন করে যে, যে-কোন অ্যাসিড হইতে উদ্ভূত অ্যানায়ন মাত্রই ক্ষারীয় প্রকৃতি-বিশিষ্ট এবং নাইট্রিক অ্যাসিডের ন্যায় তীব্র অ্যাসিডও কোন উপযুক্ত দ্রাবকে ক্ষারের ভূমিকা গ্রহণ করিতে পারে। আর একটি উদাহরণ নিম্নে আলোচিত হইল।

ধরা যাক, কোন মৃদু ক্ষার, যথা অ্যানিলিনকে বিশুদ্ধ অ্যাসেটিক অ্যাসিডে দ্রবীভূত করা হইয়াছে। নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটি (সমীকরণ 19.4*a*) সঙ্গে সঙ্গে প্রায় সম্পূর্ণমাত্রায় নিষ্পন্ন হইবে:

$$CH_3COOH+C_6H_5NH_2 \rightleftharpoons CH_3COO^{-}(\text{ক্ষার})+C_6H_5NH_3^{+} \quad .. \ (19.4a)$$

ইহার ফলে তুল্যাংক পরিমাণ CH_3COO^- আয়ন বিমুক্ত হইবে যাহা ব্রনস্টেড সংজ্ঞা অনুযায়ী মোটামুটি তীব্র ক্ষার; সুতরাং দ্রবণটি কিছুটা তীব্র ক্ষারীয় প্রকৃতি বিশিষ্ট হইবে। বস্তুতঃপক্ষে, অ্যানিলিন, পিরিডিন, ইত্যাদি যে সকল অতি মৃদু ক্ষারকে জলীয় দ্রবণে সঠিকভাবে টাইট্রেশন করা যায় না, বিশুদ্ধ অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণে তাহাদেরও টাইট্রেশন করা সম্ভব। সুতরাং, অ্যাসিড-ধর্মী দ্রাবক ক্ষারের, এবং ক্ষার-ধর্মী দ্রাবক অ্যাসিডের তীব্রতা বৃদ্ধি করে।

(ii) আর্দ্রবিশ্লেষণের সমীকরণ মাত্রেই আমাদের সাধারণ-সমীকরণের ছাঁচে পড়ে, ইহা পূর্বেই বলা হইয়াছে, ও তুলনা করিলেই বুঝা যায়। যথা —

$$H_2O+CH_3COO^{-} \rightleftharpoons CH_3COOH+OH^{-}$$

$$NH_4^{+}+H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+}+NH_3$$

$$Acid_1+Base_2 \rightleftharpoons Acid_2+Base_1$$

সুতরাং, আর্দ্রবিশ্লেষণের জন্য আর নূতন কোন আলোচনার দরকার করেনা।

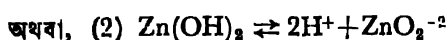
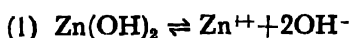
(iii) বাফার মাত্রেই যেহেতু মৃদু অ্যাসিড বা ক্ষার এর সঙ্গে তাহার পরিপূরক ক্ষার বা অ্যাসিডের মিশ্রণ, সুতরাং বাফার ক্রিয়া মাত্রেই ব্রনস্টেড-এর সাধারণ

সমীকরণের বহিঃপ্রকাশ মাত্র। ইহা বাকার ক্রিয়া সমীকরণের সঙ্গে তুলনা করিলেই বুঝা যায়।

দ্রাবকের শ্রেণীবিভাগ (Classification of Solvents): ব্রনস্টেড তত্ত্ব অনুযায়ী, কোন নির্দিষ্ট পদার্থ অ্যাসিড অথবা ক্ষারীয়, কিরূপ প্রকৃতিবিশিষ্ট হইবে তাহা দ্রাবকের প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল। উপরোক্ত আলোচনায় দ্রাবকসমূহকে মোটামুটি তিনটি বিভিন্ন শ্রেণীতে বিভক্ত করা হইয়াছে :—(i) H_2O, NH_3, ইত্যাদি যে-সকল দ্রাবক প্রোটন গ্রহণ করিতে পারে তাহাদের ক্ষারীয় বা প্রোটন-গ্রাহী (protophilic) দ্রাবক বলা হয়; (ii) H_2O, HF ইত্যাদি যে সকল দ্রাবক প্রোটন দান করিতে সক্ষম তাহাদের অ্যাসিড-ধর্মী বা প্রোটন দাতা (protogenic) দ্রাবক বলে; (iii) হেক্সেন, বেঞ্জিন ইত্যাদি যে সকল দ্রাবকের ক্ষেত্রে প্রোটন গ্রহণ বা দান কোনটিই সম্ভব নহে তাহাদের নিষ্ক্রিয় বা প্রোটন-নিরপেক্ষ (aprotic) দ্রাবক বলা হয়। জল অ্যালকোহল, ইত্যাদি যে সকল দ্রাবক প্রোটন গ্রহণ এবং দান উভয়ই করিতে সক্ষম তাহাদের বলা হয় উভধর্মী (amphiprotic) দ্রাবক।

উভধর্মী তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ (Amphoteric Electrolytes or Ampholytes) : যে সকল পদার্থে অ্যাসিড ও ক্ষারীয় উভয় প্রকৃতিই বর্তমান এবং দ্রবণে যাহা হাইড্রোজেন ও হাইড্রক্সিল আয়ন উভয়ই উৎপন্ন করে, তাহাদিগকে উভধর্মী পদার্থ বলা হয়। জল, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, ইত্যাদি উভধর্মী পদার্থের সাধারণ উদাহরণ। $Zn(OH)_2$ দুইভাবে আয়নায়িত হইতে পারে, যথা :—

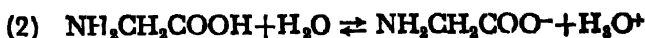
(1) $Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$

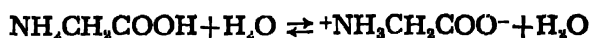
অথবা, (2) $Zn(OH)_2 \rightleftharpoons 2H^+ + ZnO_2^{-2}$

অ্যাসিডের উপস্থিতি প্রথম ধরণের বিয়োজন প্রক্রিয়ার পক্ষে অনুকূল, কারণ অ্যাসিড হইতে উদ্ভূত H^+ আয়ন OH^- আয়নকে অপসারিত করে। অনুরূপভাবে, ক্ষারীয় মাধ্যমে H^+ আয়ন অপসারিত হইবার ফলে $Zn(OH)_2$-এর বিয়োজন ক্রিয়া (2) নং সমীকরণ অনুযায়ী ঘটিয়া থাকে। সুতরাং $Zn(OH)_2$-এর অ্যাসিড দ্রবণে Zn^{++} আয়ন থাকে, যাহা তড়িৎবিশ্লেষণকালে ক্যাথোড অভিমুখে চালিত হয়; অনুরূপভাবে, ক্ষারীয় দ্রবণে জিঙ্কেট আয়নের (ZnO_2^{-2}) উপস্থিতি লক্ষ্য করা যায়, যাহা তড়িৎবিশ্লেষণকালে অ্যানোড অভিমুখে অগ্রসর হয়। এই ধরণের পদার্থকে উভধর্মী তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ বলে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, জল স্বয়ং উভধর্মী পদার্থ।

অ্যামিনোঅ্যাসেটিক অ্যাসিড বা গ্লাইসিন, NH_2CH_2COOH, উভধর্মী তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের একটি প্রকৃষ্ট উদাহরণ। ইহা অ্যাসিড বা ক্ষার উভয়ের ন্যায়ই আচরণ করিতে পারে এবং উহার জলীয় দ্রবণে ক্ষার বা অ্যাসিড কি

প্রকার পদার্থ মুক্ত করা হইতেছে তাহার উপর নির্ভর করিয়া উহার দুই প্রকার বিয়োজন ক্রিয়া সম্ভব।

$$(1)\quad NH_2CH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons {}^{+}NH_3CH_2COOH + OH^-$$

$$(2)\quad NH_2CH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons NH_2CH_2COO^- + H_3O^+$$

যদি একই অণুর ক্ষেত্রে উভয় প্রকার বিয়োজন ক্রিয়া নিষ্পন্ন হয়, তাহা হইলে একই সঙ্গে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক উভয় প্রকার আধানবিশিষ্ট এক বিশেষ ধরণের আয়ন উৎপন্ন হয় যাহাকে বলা হয় জুইটার বা দ্বিমেরুক (zwitter or bipolar ion) আয়ন।

$$NH_2CH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons {}^{+}NH_3CH_2COO^- + H_2O$$

জলীয় দ্রবণে সম-তড়িৎ বিন্দুর (iso-electric point) নিকটবর্তী অবস্থায় যে-কোন অ্যামিনোঅ্যাসিড প্রায় পুরাপুরিভাবে জুইটার আয়নরূপে থাকে।

pH ও সূচক

(pH and Indicators)

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কোন দ্রবণেই H^+ আয়নের কোনরূপ মুক্ত স্বাধীন অস্তিত্ব নাই, এবং জলীয় দ্রবণে উহা প্রধানতঃ হাইড্রোনিয়াম বা অক্সোনিয়াম আয়ন, H_3O^+, রূপে থাকে। সুতরাং পরবর্তী আলোচনায় জলীয় দ্রবণে H^+ আয়নের উল্লেখ দ্বারা প্রকৃতপক্ষে H_3O^+ আয়ন বুঝিতে হইবে।

দ্বিতীয়তঃ পরবর্তী যাবতীয় আলোচনায় অনুধাবনের সুবিধার্থে অ্যাকটিভিটির পরিবর্তে গাঢ়ত্ব ব্যবহার করা হইয়াছে। সুতরাং, এই অধ্যায়ে আলোচিত আয়নীয় সাম্যাবস্থাসমূহের ক্ষেত্রে $[H^+]$, $[OH^-]$ ইত্যাদি যে সকল গাঢ়ত্ব পদ ব্যবহার করা হইবে, সঠিকভাবে বিচার করিলে তাহা প্রকৃতপক্ষে অ্যাকটিভিটি পদ। অতি লঘু দ্রবণ ব্যতীত অন্যান্য ক্ষেত্রে অ্যাকটিভিটি ও গাঢ়ত্বের পার্থক্য নগণ্য নহে, কিন্তু প্রাথমিক স্তরে আলোচনার সুবিধার্থে উহাদের পার্থক্যকে অগ্রাহ্য করা হইবে।

pH-এর গোড়ার কথা: হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার ব্যবহার করিয়া হাইড্রোজেন আয়নের activity বা কার্যকরী গাঢ়ত্ব (aH^+) গতানুগতিক ভাবে গণনা করা যায় (পৃঃ ৪১৬; সমীঃ 18.25)। বিজ্ঞানী সোরেনসেন (Sorensen, 1909) এই কার্যকরী গাঢ়ত্ব pH (potenz H-ion, potenz জার্মান শব্দ অর্থ power বা ক্ষমতা) একক প্রকাশ করেন। তিনি pH-এর এই সংজ্ঞা দেন:—

$$pH = -\log_{10} aH^+ \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (19.5)$$

ইহাতে দুই প্রকার লাভ হয়—

(১) প্রথমতঃ, পরীক্ষালব্ধ তড়িৎচালক বলের সহিত pH সরল রৈখিক, সুতরাং

pH-এর শতকরা ত্রুটি EMF-এর পরীক্ষাগত শতকরা ত্রুটির সমান। aH$^+$ কিম্বা $[H^+]$-এর ক্ষেত্রে ইহা সত্য হইবে না।

(২) দ্বিতীয়তঃ pH স্কেল অতি সহজ ও বহুব্যাপক।

pH-এর তত্ত্বীয় বনিয়াদ : যদিও বহু গ্রন্থকার pH-এর উপরোক্ত সংজ্ঞা দেন, কিন্তু ইহা মনে রাখা প্রয়োজন, উপরের সংজ্ঞার তত্ত্বীয় বনিয়াদ খুব সুদৃঢ় বলা যায় না, কারণ একটি আয়নের কার্যকরী গাঢ়ত্ব (Single ion activity), ফলতঃ pH, জানিবার তত্ত্বীয় বিচারে নির্দোষ কোন পদ্ধতি অদ্যাপি আবিষ্কৃত হয় নাই। সুতরাং প্রকৃত aH$^+$ জানিবার কোন পন্থাই নাই, ইহা কিছুটা অনুমান-সাপেক্ষ হইতেই হইবে। এক্ষেত্রে আমাদের বিনাযুক্তিতে অনুমান করিতে হয় যে, aH$^+$-এর মান $[H^+]$ ও Cl^- আয়নের অ্যাকটিভিটির এক প্রকার গড় মান। সুতরাং pH-এর প্রকৃত সংজ্ঞা পরীক্ষাভিত্তিক মাত্র, নির্দোষ তত্ত্বীয়ভিত্তিক বলা চলে না। উপরের সমীকরণের তত্ত্বীয় বনিয়াদের এই ত্রুটি মনে রাখিয়া ও প্রাথমিক স্তরে $aH^+ \simeq C_{H^+}$ ধরা সুবিধাজনক বিধায় আমরা pH এর সংজ্ঞা $pH = -\log_{10} [H^+]$ ব্যবহার করিব ; উপরন্তু লক্ষণীয় যে $[H^+]$ এবং C_{H^+} এক ও অভিন্ন।

H^+ আয়নের ঘাত অথবা pH(H$^+$ Ion Exponent or pH) : কোন দ্রবণের হাইড্রোজেন আয়নের গাঢত্বের ঋণাত্মক ঘাত অর্থাৎ উহার লগারিদম মানকে বিপরীত চিহ্নযুক্ত করিলে যে সংখ্যা পাওয়া যায় তাহাই দ্রবণটির pH। বীজগাণিতিক প্রকাশরীতি অনুসারে বলা যাইতে পারে, কোন দ্রবণের H^+ আয়নের গাঢত্ব (C_{H^+}) হইলে

$$pH = \log_{10} (C_{H^+}) \quad \ldots \quad \ldots \quad (19.6)$$

হাইড্রোজেন আয়নের গাঢত্ব দশ ভাগ হ্রাস পাইলে pH এক একক বৃদ্ধি পায়। সুতরাং যে দ্রবণের $pH=4$ তাহা অপেক্ষা যে দ্রবণের $pH=3$ তাহতে হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব দশ গুণ বেশী এবং অনুরূপভাবে $pH=4$ ও $pH=5$ দ্রবণদ্বয়ের মধ্যে প্রথমোক্ত দ্রবণটির C_{H^+} শেষোক্ত দ্রবণ অপেক্ষা দশ গুণ অধিক। সহজেই বুঝা যায়, হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব দ্বিগুণিত করিলে pH-এর মান log 2, অর্থাৎ 0.30 একক হ্রাস পাইবে। সুতরাং, N/1000 HCl দ্রবণের pH যদি 3 হয়, তাহা হইলে N/500 দ্রবণের pH হইবে 2.70।

অ্যাসিড দ্রবণের pH (pH of Acid solutions) : উপরের সংজ্ঞা হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, যে-কোন তীব্র অ্যাসিড যথা HCl-এর $N/1000 = 10^{-3}N$ দ্রবণের pH হইবে 3, N/10,000 (10^{-4}N) দ্রবণের $pH=4$ ইত্যাদি। যদি কোন দ্রবণের $[H^+]=0.01$(N) হয়, তাহা হইলে উহার $pH=2$, $[H^+]=10^{-7}$(N) হইলে $pH=7$ ইত্যাদি। অন্যান্য গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে pH গণনার পদ্ধতির জন্য "$[H^+]$ হইতে

pH গণনা" অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য]। মৃদু অ্যাসিডের ক্ষেত্রে অসম্পূর্ণ বিয়োজনের জন্য এই প্রকার গণনা সম্ভব নহে। সে ক্ষেত্রে K_a এর মান হইতে (সমীঃ 17.21) pH গণনা কিম্বা পরীক্ষামূলকভাবে pH নির্ণয় করিতে হইবে।

ক্ষারীয় দ্রবণের pH (pH of Alkaline Solutions) : যে-কোন ক্ষারীয় দ্রবণের C_{H^+} জানিতে পারিলে উহার pH-এর মান অবশ্যই গণনা করা সম্ভব। ইহার জন্য জলের আয়নীয় গুণফল সমীকরণ, অর্থাৎ $K_w = C_{H^+} \times C_{OH^-}$ ব্যবহার করা প্রয়োজন হয়। উদাহরণস্বরূপ, N/1000 কস্টিক সোডা দ্রবণের $C_{OH^-} = 10^{-3}$ গ্রাম-তুল্যাংক/লিটার। কিন্তু, 25°C তাপমাত্রায় যেহেতু $C_{H^+} \times C_{OH^-} = K_w = 10^{-14}$, অতএব এই দ্রবণটির ক্ষেত্রে আমরা পাই : $C_{H^+} = K_w/C_{OH^-} = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$। সুতরাং, এই দ্রবণের $p\text{H} = 11$।

যে-কোন ক্ষারীয় দ্রবণের pH 7 অপেক্ষা বেশী এবং 25°C তাপমাত্রায় pH-এর মান সাধারণতঃ 7 হইতে 14-এর মধ্যবর্তী ; বিপরীতপক্ষে, যে-কোন অ্যাসিড দ্রবণের pH 7 অপেক্ষা কম এবং 25°C তাপমাত্রায় উহার মান সাধারণতঃ 0 হইতে 7-এর মধ্যবর্তী। 25°C তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ জলের C_{H^+}-এর মান 10^{-7} গ্রাম-তুল্যাংক/লিটার ; সুতরাং উহার $p\text{H} = 7$। K_w-র মান যেহেতু তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল (৩৭৬ পৃষ্ঠা), অতএব pH-এর উল্লিখিত মানসমূহ তাপমাত্রার সহিত কিছুটা পরিবর্তিত হয়।

pH-এর ব্যবহারিক মান : নিম্নলিখিত তালিকাটি হইতে 25°C তাপমাত্রায় কোন দ্রবণের pH-এর মানের একটি আনুমানিক ধারণা অতি সহজেই পাওয়া যাইতে পারে।

	হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড দ্রবণ							বিশুদ্ধ জল			কস্টিক সোডা দ্রবণ				
দ্রবণ	N	N/10	N/100	N/1000	N/10,000			বিশুদ্ধ জল			N/10,000	N/1000	N/100	N/10	N
pH :	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, যে দ্রবণের $p\text{H} = 3$ তাহা অ্যাসিডধর্মী এবং উহার অ্যাসিডমাত্রা N/1000 HCl দ্রবণের সমান। $p\text{H} = 11$ বলিলে এমন ক্ষারীয় দ্রবণ বুঝায় যাহার ক্ষারীয় মাত্রা N/1000 NaOH দ্রবণের সমান। যে দ্রবণের $p\text{H} = 2.3$ তাহার অ্যাসিড-মাত্রা শতাংশ-নর্মাল ও সহস্রাংশ-নর্মাল HCl দ্রবণের মধ্যবর্তী। যে-কোন জলীয় দ্রবণের pH যদিও সাধারণতঃ শূন্য হইতে 14-এর মধ্যবর্তী হইয়া থাকে ($p\text{H} = 0$ হইতে $p\text{H} = 14$), তথাপি 19.6 নং সমীকরণ

হইতে বুঝা যায় যে, অত্যন্ত বেশী অ্যাসিড-মাত্রা বা ক্ষারীয় মাত্রার ক্ষেত্রে pH-এর মান যথাক্রমে শূন্য অপেক্ষা কম বা 14 অপেক্ষা বেশী হইতে পারে।

pH ও $[H^+]$-এর পরস্পর রূপান্তরের ফর্মুলা : pH-এর সংজ্ঞা হইতে নিম্নলিখিত ফর্মুলাগুলি পাওয়া যায় এবং ইহাদের সাহায্যে এইরূপ গণনা সহজে করা যায়।

(১) H^+ হইতে pH গণনা

(১) যদি $[H^+]=A\times 10^{-x}$, $\therefore\ pH=x-\log A$ ... (19.7)

" $[OH^+]=B\times 10^{-x}$ $\therefore\ pOH=x-\log B$ ... (19.8)

এবং, $pH+pOH=14$ (25°C)

এই ফর্মুলা দ্বারা $[H^+]$-কে pH-এ পরিবর্তিত করা খুবই সহজ হয়। যথা, একটি N/2000 অ্যাসিড দ্রবণের ক্ষেত্রে $[H^+]=1/2000=0.5\times 10^{-3}=5\times 10^{-4}$ সুতরাং, এর pH হইল : $pH=4-\log 5=4-0.699=3.3$। দ্রষ্টব্য যে, A-কে 1-এর অপেক্ষা বড় সংখ্যা হিসাবে প্রকাশ করিলে এই পদ্ধতিতে গণনার সুবিধা হয়।

(২) ইহার বিপরীতকরণও বেশ সুবিধাজনক :—

pH জানা থাকিলে, $[H^+]=A\times 10^{-z}$ ... ... (19.9)

যেখানে $z=pH$ এর পরের পূর্ণ-সংখ্যা, এবং $A=\text{Antilog}\ (z-pH)$

ধরা যাক, $pH=10.2$, সুতরাং $z=11$; $A=\text{Antilog}\ (11-10.2)$

$=\text{Antilog}\ 0.8=6.31$; কাজেই $[H^+]=6.31\times 10^{-11}$

উদাহরণ 1. 25°C তাপমাত্রার বিশুদ্ধ জল এবং N/1000, N/50 ও N/200 মাত্রার HCl ও NaOH দ্রবণের pH গণনা কর।

বিশুদ্ধ জলে, $[H^+]=10^{-7}(N)$; $pH=-\log_{10}[H^+]=-\log 10^{-7}=7$

N/1000 HCl দ্রবণে, $[H^+]=10^{-3}(N)$; $pH=-\log_{10}10^{-3}=3$

N/40 HCl দ্রবণে, $[H^+]=2.5\times 10^{-2}(N)$; $pH=2-\log 2.5=1.6$

N/200 HCl দ্রবণে, $[H^+]=5\times 10^{-3}(N)$; $pH=3-\log 5=2.3$

N/1000 NaOH দ্রবণে, $[OH^-]=10^{-3}(N)$; $pOH=3\ \therefore\ pH=14-3=11$

N/50 NaOH দ্রবণে, $[OH^-]=0.02(N)=2\times 10^{-2}$; $\therefore\ pOH=2-\log.2=1.7$;

$\therefore\ pH=14-1.7=12.3$

লক্ষণীয় যে ক্ষারীয় দ্রবণের pH গণনায় এই পদ্ধতি খুব সুবিধাজনক।

উদাহরণ 2. তিনটি বিভিন্ন দ্রবণের pH যথাক্রমে 3.4, 2.1, এবং 10। উহাদের $[H^+]$-এর মান গণনা কর।

যেহেতু, $pH=-\log_{10}[H^+]$ $\therefore\ [H^+]=10^{-pH}$ ... ... (19.10)

pH-এর সংজ্ঞা হইতে প্রাপ্ত এই সমীকরণ দ্বারা $[H^+]$ গণনা করা চলে, কিন্তু গণনার পক্ষে সুবিধাজনক পদ্ধতির (সমী: 19.9) প্রয়োগ নীচে দেখান হইল :—

সমীকরণ(19.9) অনুসারে, $[H^+] = A \times 10^{-z}$,

$[A = \text{Antilog}.(z - pH)$, $z = pH$-এর পরবর্তী নিকটতম পূর্ণ সংখ্যা]

এই সম্পর্কাবলী ব্যবহার খুবই সুবিধাজনক, যথা :—

$\therefore\ pH = 3.4 \quad \therefore [H^+] = \text{Antilog}.(4 - 3.4) \times 10^{-4} = 3.98 \times 10^{-4}(N)$

$pH = 2.1 \quad \therefore [H^+] = \text{Antilog}.(3 - 2.1) \times 10^{-3} = 7.94 \times 10^{-3}(N)$

$pH = 10 \quad \therefore [H^+] = \text{Anti log}.(11 - 10) \times 10^{-11} = 10^{-10}(N)$

pH-এর সংজ্ঞা হইতেও (সমী: 19 10) অবশ্য এই একই উত্তর পাওয়া যায়।

অ্যাসিড ও ক্ষারের পারস্পরিক প্রশমন ক্রিয়ার বিভিন্ন পর্যায়ের pH গণনা : মোটামুটিভাবে 10% হইতে 90% প্রশমনের ক্ষেত্রে দ্রবণের pH-এর মান নিম্নলিখিত সমীকরণ হইতে যথেষ্ট সঠিকভাবে গণনা করা যাইতে পারে ; এই সমীকরণটি হেণ্ডারসন সমীকরণ (Henderson Equation) নামে পরিচিত এবং উহা অস্‌ওয়াল্ড লঘুতা সূত্রের (৩৭৩ পৃষ্ঠায় 17.1 নং সমীকরণ) লগারিদম লইলে পাওয়া যায়।

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{লবণ}]}{[\text{অ্যাসিড}]} \quad \cdots \quad (19.11)$$

এই সমীকরণটির গুরুত্ব অপরিসীম এবং ইহার সাহায্যে বাফার দ্রবণের pH গণনা করা হয়। প্রশমন-বিন্দুতে দ্রবণে কেবলমাত্র উৎপন্ন নিস্তড়িৎ লবণটি থাকে ; সুতরাং প্রশমন-বিন্দুতে দ্রবণের $[H^+]$ ও pH এর মান লবণের আর্দ্র-বিশ্লেষণ ঘটিত সমীকরণের সাহায্যে (৩৮০-৩৮৪ পৃষ্ঠা) সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

উদাহরণ 3. 10 সি. সি. 0.1 (N) অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণে 3 সি. সি. দশমাংশ-নর্মাল কস্টিক সোডা দ্রবণ যুক্ত করিলে উৎপন্ন দ্রবণের pH কত হইবে ? N/100 অ্যামোনিয়া দ্রবণ শতকরা 60 ভাগ প্রশমিত করিলে উহার pH কত হইবে ? (৪২৩ পৃষ্ঠায় প্রদত্ত তথ্যাদি ব্যবহার কর)।

(i) $pH = pK_a$ (অ্যাসেটিক অ্যাসিড) $+ \log$ [লবণ]/[অ্যাসিড]

$= 4.76 + \log(3/7) = 4.24$

(ii) $pH = pK_a$ (অ্যামোনিয়াম আয়ন) $+ \log(40/60)$

$= [-\log K_w$ (জল) $+ \log K_b$(অ্যামোনিয়া)] $+ \log (2/3)$ (সমী: 19. 2)

$= [14.0 - 4.74] + 0.30 - 0.48 = 9.08$

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, pH এর গণনাকৃত মান দ্রবণের আয়তনের উপর নির্ভর করে না। বাস্তব ফলাফল অবশ্য ইহা অপেক্ষা কিছুটা ভিন্ন, এবং ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে হেণ্ডারসন সমীকরণটি বাস্তবক্ষেত্রে কেবল মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে মাত্র।

pH-এর পরীক্ষামূলক নির্ধারণ পদ্ধতি : pH নির্ণয়ের সাধারণ পদ্ধতি সমূহকে দুইটি বিভিন্ন শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে :—

(1) তড়িৎচালক বল পদ্ধতি : (i) হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার, (ii) কাচ তড়িৎদ্বার, (iii) কুইন্‌হাইড্রোন্ তড়িৎদ্বার, ইত্যাদি ব্যবহার-ভিত্তিক পদ্ধতি।

(2) অ্যাসিড-ক্ষার 'সূচক'-ব্যবহার-ভিত্তিক পদ্ধতি।

হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার ব্যবহার করিয়া তড়িৎচালক বল পদ্ধতির সাহায্যে

সর্বাধিক সঠিক ও নির্ভরযোগ্য ফলাফল পাওয়া যায়। কাচ তড়িৎদ্বার, কুইন-হাইড্রোন তড়িৎদ্বার, ইত্যাদি অন্যান্য অনেক তড়িৎদ্বারও এই উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে এবং ইহাদের মধ্যে কাচ তড়িৎদ্বারের ব্যবহার সর্বাধিক সুবিধাজনক বলিয়া ইহাই সর্বাধিক প্রচলিত। "সূচক" পদ্ধতির পরীক্ষাগত সুবিধা অবশ্য সবচেয়ে বেশী এবং ইহাতে সবচেয়ে কম দামী যন্ত্রপাতি আবশ্যক হয়।

হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার দ্বারা pH নির্ধারণ পদ্ধতি: যে দ্রবণের pH নির্ণয় করিতে হইবে তাহাকে (x) কোন উপযুক্ত পাত্রে লইয়া উহাতে প্লাটিনামের আস্তরণযুক্ত একটি প্লাটিনাম তড়িৎদ্বার (অর্থাৎ, তড়িৎবিশ্লেষণ পদ্ধতিতে প্রাপ্ত প্লাটিনাম ব্ল্যাকের আস্তরণযুক্ত একটি প্লাটিনাম পাত) নিমজ্জিত করা হয় (Fig. 100)। দ্রবণের মধ্যে তড়িৎদ্বারের গাত্র বাহিয়া আর্দ্র হাইড্রোজেন গ্যাস চালনা করা হয়। প্লাটিনাম ব্ল্যাক হাইড্রোজেন অবশোষণ করিয়া হাইড্রোজেন গ্যাস ও দ্রবণস্থিত হাইড্রোজেন আয়নের পারস্পরিক সাম্যাবস্থাকে ত্বরান্বিত করে এবং ইহার ফলে তড়িৎদ্বারটি বস্তুতঃপক্ষে হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের ন্যায় আচরণ করে। একটি আদর্শ ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারকে অপর অর্ধকোষ হিসাবে ব্যবহার করা হয় এবং অর্ধকোষ দুইটিকে পটাশিয়াম ক্লোরাইড সম্পৃক্ত দ্রবণের মাধ্যমে পরস্পরের সহিত যুক্ত করা হয়;

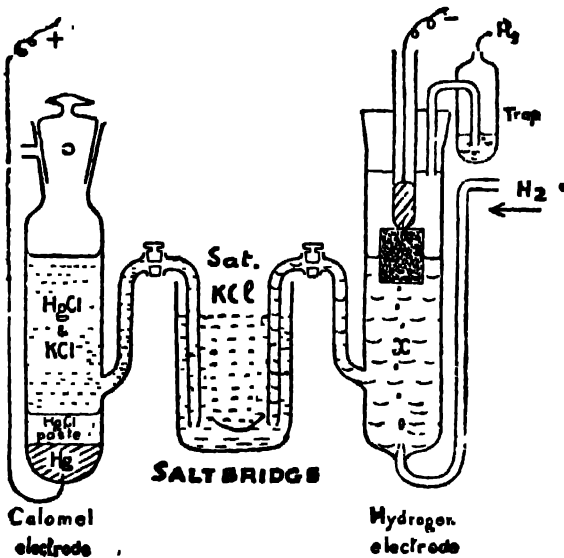



Fig. 100—হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের সাহায্যে pH নির্ধারণ।

ইহাতে তরলঘটিত সন্ধি-বিভব জনিত ত্রুটির কোনরূপ অবকাশ থাকে না। সাম্যাবস্থা উপনীত হওয়ার পর কোষের মোট তড়িৎচালক বল E পোটেন্‌সিয়োমিটার দ্বারা

পরিমাপ করিয়া উহার মান নিয়লিখিত সমীকরণে (পৃষ্ঠা ৪১৬, 18.22 নং সমীকরণ) বসাইলে দ্রবণের pH-এর মান পাওয়া যায়।

$$pH = \frac{E - E_{(\text{ক্যালোমেল})}}{0.059} = \frac{E - 0.281}{0.059} \quad (25°C \text{ তাপমাত্রায়}) \qquad \ldots \quad (19.12)$$

pH নির্ণয়ের সূচক পদ্ধতি : এই পদ্ধতিতে পরীক্ষণীয় দ্রবণে এমন কোন উপযুক্ত সূচক যুক্ত করা হয় যাহাতে দ্রবণটির pH ঐ সূচকটির বর্ণ পরিবর্তন বিস্তারের মধ্যে থাকে। অনুরূপ অবস্থায় জ্ঞাত pH বিশিষ্ট কয়েকটি বাফার দ্রবণের ক্ষেত্রে যে বর্ণ উৎপন্ন হয় তাহার সহিত এই দ্রবণের বর্ণের পারস্পরিক তুলনা করিলে উহার pH জানা যাইতে পারে। বিকল্পভাবে সূচকটির pK-র মান জানা থাকিলে হেণ্ডারসন সমীকরণ (19.11 নং সমীকরণ) ব্যবহার করা যাইতে পারে। দ্রুত পরিমাপের উদ্দেশ্যে একাধিক সূচকের মিশ্রণে উৎপন্ন এমন সার্বজনীন সূচক (Universal Indicator) ব্যবহার করা যাইতে পারে যাহা সমগ্র pH বিস্তার, অর্থাৎ প্রায় 0 হইতে 14 pH-এর ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইয়া থাকে।

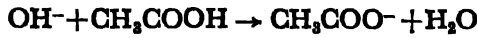
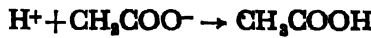
pH পরিমাপের প্রমাণ দ্রবণসমূহ ঃ বাফার দ্রবণ ঃ (Standards in pH Measurement : Buffer Solutions) pH পরিমাপ, তুলনা ও প্রস্তুতির জন্য জ্ঞাত pH বিশিষ্ট দ্রবণ অবশ্যই প্রয়োজন হয়। প্রমাণ মাত্রার অ্যাসিড বা ক্ষার দ্রবণকে প্রয়োজনানুযায়ী লঘু করিয়া যদি এইরূপ দ্রবণ প্রস্তুত করা হয় তাহা হইলে দেখা যায় যে পাত্র অথবা বায়ু হইতে অবিশুদ্ধি গ্রহণের ফলে এইরূপ দ্রবণের pH-এর মান ধীরে ধীরে পরিবর্তিত হইতে থাকে এবং উহা কখনই কোন নির্দিষ্ট মানে স্থির অপরিবর্তিত থাকে না। সুতরাং এমন দ্রবণ প্রস্তুত করিতে হইবে যাহার pH-এর মান শুধু সঠিকভাবে জানিলেই চলিবে না, উপরন্তু উহার অতিরিক্ত অ্যাসিড বা ক্ষার প্রশমনের অন্ততঃ কিছু পরিমাণ এমন লীন ক্ষমতা থাকা প্রয়োজন যাহাতে pH-এর মান স্থির অপরিবর্তিত থাকে।

জ্ঞাত pH বিশিষ্ট যে দ্রবণের অ্যাসিড ও ক্ষার প্রশমনের কিছু লীন ক্ষমতা থাকার দরুণ pH-এর মান সর্বদা স্থির অপরিবর্তিত থাকে, তাহাকে বাফার দ্রবণ বলা হয়। রসায়নাগারে বিভিন্ন উদ্দেশ্যে বাফার দ্রবণ প্রায়শঃই ব্যবহৃত হয়।

বাফার ক্রিয়ার কারণ ঃ বাফার দ্রবণ সাধারণতঃ কোন মৃদু অ্যাসিড বা ক্ষার এবং উহার লবণের সমবায়ে উৎপন্ন হয়, যথা অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও সোডিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণ, অ্যামোনিয়া ও অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ, ইত্যাদি। বাফার ক্রিয়ার কারণ অতি সহজেই বুঝা যাইতে পারে : যথা, অ্যাসিটেট-অ্যাসেটিক

অ্যাসিড বাফার নিম্নলিখিত দুইটি সমীকরণ অনুযায়ী যথাক্রমে অ্যাসিড (H^+ আয়ন) ও ক্ষারকে (OH^- আয়ন) প্রশমিত করে :—

$$H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH$$

$$OH^- + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

এইরূপ দ্রবণের pH স্থির অপরিবর্তিত থাকিবার প্রবণতার ইহাই মূল কারণ।

101 নং চিত্রটি লক্ষ্য করিলে বাফার প্রক্রিয়ার মূল কারণ আরও সহজে বুঝা যাইতে পারে। এই চিত্র হইতে দেখা যাইতেছে যে, প্রশমন-ক্রিয়ার প্রাথমিক ও অন্তিম পর্যায় ব্যতীত অন্যান্য ক্ষেত্রে pH-প্রশমন রেখাটির প্রকৃতি মোটামুটিভাবে সামতলিক। ইহার অর্থ, এই অবস্থায় দ্রবণে স্বল্প পরিমাণ অ্যাসিড বা ক্ষার যুক্ত করিলেও দ্রবণের pH-এর উপর উহার বিশেষ কোনরূপ প্রভাব পড়ে না, অর্থাৎ এইরূপ দ্রবণ বাফার হিসাবে কার্য করিতে সক্ষম।

রক্তের বাফার প্রকৃতি (Blood as a Buffer Solution) : রক্তের pH মোটামুটিভাবে 7.35 এবং এই মান সর্বদাই স্থির অপরিবর্তিত থাকে। সুতরাং রক্ত অতি স্বল্প মাত্রায় ক্ষারীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং যে সকল ঔষধ ইঞ্জেকসন দ্বারা দেহাভ্যন্তরে প্রবেশ করানো প্রয়োজন তাহা এমনভাবে প্রস্তুত করা হয় যাহাতে উহার ফলে রক্তের pH-এর কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটে। রক্তে বাইকার্বোনেট-কার্বনিক অ্যাসিড বাফারের উপস্থিতি উহার বাফার প্রকৃতির মূল কারণ। যে-কোন অ্যাসিড নিম্নলিখিত বিক্রিয়া অনুযায়ী প্রশমিত হইয়া থাকে : $H^+ + HCO_3^- = H_2CO_3$ এবং উৎপন্ন কার্বনিক অ্যাসিড জল ও কার্বনডাইঅক্সাইডে বিয়োজিত হয়। CO_2 ফুসফুসের মাধ্যমে প্রঃশ্বাসের সহিত নির্গত হয়, কারণ pH হ্রাস পাইলে শ্বাস-প্রশ্বাস কেন্দ্র উত্তেজিত হইয়া নিঃশ্বাস-প্রশ্বাসের গভীরতা বৃদ্ধি পায়। বিপরীতভাবে, OH^- আয়নের প্রভাব '$H_2CO_3 + OH^- = HCO_3^- + H_2O$' বিক্রিয়া দ্বারা প্রশমিত হয়। অ্যাসিডের প্রভাব প্রশমনে কিডনীরও একটি কার্যকরী ভূমিকা আছে ; মূত্রের pH 4.8 হইতে 7 পর্যন্ত পরিবর্তনশীল। শুধু রক্তই নহে, দেহাভ্যন্তরস্থিত যে-কোন তরলেরই নিজস্ব কোন সুনির্দিষ্ট pH বিস্তার থাকে, যথা প্যানক্রিয়াসের রস ও দেহনির্গত মল ক্ষারীয় এবং পাকস্থলীর রস অতি তীব্র অ্যাসিডধর্মী (pH 1.4 হইতে 2.0)।

pH-এর গুরুত্ব ও উপযোগিতা : প্রোটন স্থানান্তরঘটিত যে কোন বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা ও গতিবেগ নির্ণয়ে pH-এর ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ। উদাহরণস্বরূপ বলা যায় যে, যে-কোন মৃদু অ্যাসিডের বিয়োজন-মাত্রা দ্রবণের pH-এর উপর নির্ভরশীল, এবং দ্রবণ মাধ্যমে বহু বিভিন্ন রাসায়নিক বিক্রিয়ার সম্ভাব্যতা দ্রবণের

অ্যাসিড-মাত্রা বা ক্ষার-মাত্রার উপরে নির্ভর করে। বিভিন্ন শিল্প-প্রক্রিয়াতেও pH-এর অতি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা আছে। বিভিন্ন ঔষধ প্রস্তুতিতে, সন্ধান বা পচন-ক্রিয়ায় (fermentaton), পাউরুটি ও লজেন্স জাতীয় মিষ্টদ্রব্য প্রস্তুতিতে, ফেনাভাসন পদ্ধতিতে (froth-floatation), ঝর্ণাকলমের কালি প্রস্তুতি, ইত্যাদি বিভিন্ন প্রক্রিয়ায় pH-এর প্রয়োজনীয় মান রক্ষা করা অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ। জীববিদ্যাতেও pH-এর গুরুত্ব অনস্বীকার্য, কারণ আভ্যন্তরীণ বাফার ক্রিয়ার ফলে অধিকাংশ প্রাণীর দেহের বিভিন্ন অংশের pH-এর সর্বদা কোন সুনির্দিষ্ট মান বজায় থাকে ; যথা, মানবদেহের রক্তের pH মোটামুটিভাবে 7.4 এবং যে-সকল ঔষধ ইঞ্জেকসন দ্বারা দেহে প্রবেশ করানো হয় তাহা এই pH-এর সহিত সঙ্গতি বজায় রাখিয়া প্রস্তুত করা হয়।

অ্যাসিড-ক্ষার-সূচক
(Acid-Base Indicators)

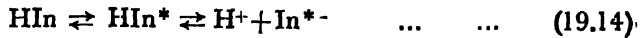
সূচক (Indicators) : যে সকল পদার্থ নিজের বর্ণ পরিবর্তন দ্বারা রাসায়নিক সিস্টেমের কোন বিশেষ ভৌত-রাসায়নিক অবস্থা নির্দেশ করিতে পারে, তাহাদের সূচক বলা হয় ; যথা অ্যাসিড-ক্ষার সূচক, জারণ-বিজারণ সূচক (যেমন, ডাইক্রোমেট দ্বারা ফেরাস আয়নের জারণ কালে ডাইফিনাইল এমিন গাঢ় নীল বর্ণ উৎপাদন দ্বারা বিক্রিয়ার সমাপন-বিন্দু নির্দেশ করে), অবশোষণ-সূচক (যেমন, লাল বর্ণের ইয়োসিনের উপস্থিতিতে $AgNO_3$ দ্বারা ক্লোরাইড আয়নের টাইট্রেশনের সমাপনবিন্দুতে সিলভার ক্লোরাইডের সাদা অধঃক্ষেপ লাল বর্ণ ধারণ করে), আয়োডিনের সূচক হিসাবে স্টার্চের ব্যবহার, তেজস্ক্রিয় সূচক, জটিল যৌগ গঠন-ভিত্তিক টাইট্রেশনে ব্যবহৃত ধাতু-রঙীন সূচক (Metallochromic indicators), ইত্যাদি। নিম্নে অবশ্য কেবলমাত্র প্রশমন সূচক (অর্থাৎ, অ্যাসিড-ক্ষার-সূচক) সম্বন্ধে আলোচনা করা হইতেছে।

সূচক তত্ত্ব : (i) সূচকের রাসায়নিক প্রকৃতি (Theory of Indicators, Chemical Nature) : ভৌত রাসায়নিক বিচারে যে-কোন সূচক পদার্থকেই অতি মৃদু জৈব অ্যাসিডরূপে গণ্য করা যাইতে পারে ; উহা হাইড্রোজেন আয়ন ও কোন অ্যানায়নে নিম্নলিখিতরূপে বিয়োজিত হয় : $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$। সকল সূচক পদার্থের সর্বপ্রধান ও সাধারণ বৈশিষ্ট্য এই যে, অবিয়োজিত অ্যাসিড HIn এর বর্ণ In^- অ্যানায়নটির বর্ণ অপেক্ষা ভিন্ন। সুতরাং, অ্যাসিড ক্ষার সূচক মাত্রেই এমন কোন মৃদু অ্যাসিড যাহার পরিপূরক ক্ষারের (অর্থাৎ, অ্যানায়নের) বর্ণ মূল অ্যাসিডটির বর্ণ অপেক্ষা ভিন্ন।

(ii) **বর্ণ পরিবর্তনের মূল কারণ** (Mechanism of Colour Change) : অ্যানায়নের বর্ণ যে HIn অপেক্ষা ভিন্ন তাহা বুঝাইবার উদ্দেশ্যে উহাকে In^{*-} রূপে লিখিলে সূচকের বিয়োজন প্রক্রিয়া নিম্নলিখিত ভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$HIn \rightleftharpoons H^{+}+In^{*-} \quad \ldots \quad \ldots \quad (19.13)$$

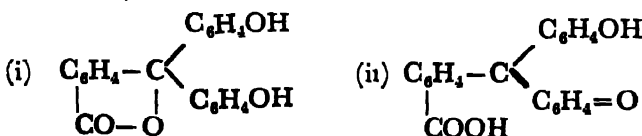
প্রকৃত অবস্থা অবশ্য ইহা অপেক্ষা অনেক বেশী জটিল। প্রথমে সূচক অ্যাসিড HIn-এর পরাবর্ত্য ভিন্নাবয়বী (tautomeric) রূপান্তর ঘটিয়া ভিন্ন বর্ণের একটি পদার্থ উৎপন্ন হয় এবং উহা অতঃপর আয়নায়িত হইয়া In^{*-} অ্যানায়ন উৎপন্ন করে। প্রকৃত সাম্যাবস্থা অতএব এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$HIn \rightleftharpoons HIn^{*} \rightleftharpoons H^{+}+In^{*-} \quad \ldots \quad \ldots \quad (19.14)$$

কিন্তু কোন পদার্থকে সূচক হিসাবে যথেষ্ট কার্যকরী হইতে হইলে HIn^{*}-এর গাঢত্ব সাধারণতঃ অতি নগণ্য হইতে হইবে ; সুতরাং আমাদের বিচার্য বিষয়ের ক্ষেত্রে 19.13 নং সরল বিয়োজন সমীকরণটি এবং ফলতঃ 19.11 নং সমীকরণটিই (হেণ্ডারসন সমীকরণ) যথেষ্ট।

কোন সূচক দ্রবণে কয়েক ফোঁটা অ্যাসিড যুক্ত করিলে অ্যাসিডের নিজস্ব বিয়োজনে উৎপন্ন H^{+} আয়নের অধিক গাঢত্বের দরুণ সূচক অ্যাসিডটির উল্লিখিত রূপ বিয়োজনের মাত্রা যথেষ্ট হ্রাস পায়। সুতরাং, দ্রবণে অবিয়োজিত HIn অণুর আধিক্য ঘটিবে এবং উহার নিজস্ব বর্ণকেই দ্রবণের 'অ্যাসিড বর্ণ', রূপে গণ্য করা যাইতে পারে। সূচক দ্রবণে স্বল্প পরিমাণ NaOH দ্রবণ যুক্ত করিলে সূচক অ্যাসিডটির সোডিয়াম লবণ উৎপন্ন হইবে যাহা প্রায় পুরাপুরিভাবে আয়নায়িত হইয়া দ্রবণে In^{*-} আয়নের আধিক্য ঘটাইবে এবং ইহার বর্ণই সূচকটির ক্ষারীয় বর্ণ। দ্রবণে HIn অণু ও In^{*-} আয়নের গাঢত্ব সমান হইলে দ্রবণটি সূচকটির 'প্রশম বর্ণ' প্রাপ্ত হইবে।

(iii) **সূচকের দুইটি বিভিন্ন রূপের সাংগঠনিক সম্পর্ক** (Structural Relationship between the two Forms) : অবিয়োজিত অণু ও অ্যানায়নের বর্ণের পার্থক্যের মূল কারণ হইল HIn অণুর পরাবর্ত্য ভিন্নাবয়বী রূপান্তরের ফলে ভিন্ন বর্ণ-বিশিষ্ট এক নূতন ধরণের অণুর উদ্ভব ; ইহাকে কুইনোনয়েড রূপ বলা হয় এবং ইহা প্রায় পুরাপুরিভাবে আয়নায়িত হইয়া দ্রবণে In^{*-}-আয়নের উৎপত্তি ঘটায়। উদাহরণস্বরূপ, ফিনল্‌প্‌থ্যালিনের সাধারণ বেঞ্জিনয়েড রূপ (বর্ণহীন, i) ও কুইনোনয়েড রূপ (পিংক্,গোলাপী বর্ণ, ii) নিয়ে দেখানো হইল :

(i) $C_6H_4-C(C_6H_4OH)(C_6H_4OH)$, with C_6H_4 and C joined through $CO-O$ (lactone ring)

(ii) $C_6H_4-C(C_6H_4OH)(=C_6H_4=O)$, with COOH on C_6H_4

(iv) **সূচকের বৈশিষ্ট্য :** কোন পদার্থের বর্ণ হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্বের সহিত পরিবর্তিত হইলেই উহাকে সূচক হিসাবে ব্যবহার করা চলে না। কোন পদার্থকে সূচক হিসাবে ব্যবহার করিবার প্রধান প্রধান শর্ত নিম্নরূপ :

(ক) সূচকের বর্ণ সহসা পরিবর্তিত হইতে হইবে, অর্থাৎ হাইড্রোজেন আয়নের যে গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে সূচকের বর্ণ পরিবর্তিত হয় তাহার বিস্তার স্বল্প হওয়া উচিৎ।

(খ) সূচকের বর্ণ স্থায়ী ও যথেষ্ট উজ্জ্বল হইতে হইবে এবং বর্ণ পরিবর্তনটি বিপরীত ধরণের দুইটি বর্ণের মধ্যে ঘটা প্রয়োজন।

(গ) কোন সূচক যে বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ব্যবহার করা হইতেছে সেই বিক্রিয়ার সমাপন-বিন্দুতে সূচকটির বর্ণ পরিবর্তিত হইতে হইবে।

বহু বিভিন্ন সূচক অদ্যাবধি আবিষ্কৃত হইয়াছে, কিন্তু তন্মধ্যে মাত্র কয়েকটি ক্ষেত্রে উল্লিখিত বৈশিষ্ট্যগুলি যথাযথরূপে থাকায় এইগুলির ব্যবহারই রসায়নাগারে সমধিক প্রচলিত।

(v) **সূচকের সাম্যাবস্থা** (Indicator Equilibrium) **:** সকল সূচকই যেহেতু মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ, অতএব উহাদের ক্ষেত্রে অস্ওয়াল্ড লঘুতা সূত্রটি অবশ্যই প্রযোজ্য। সুতরাং সূচকের সাম্যাবস্থা নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\frac{[H^+]\ [In^{*-}]}{[HIn]}=K_{in}\ ; \quad \text{অর্থাৎ,} \quad [H^+]=K_{in}\ \frac{[HIn]}{[In^{*-}]}$$

K_{in} ধ্রুবকটিকে সূচকটির বিয়োজন ধ্রুবক বলা হয়। যেহেতু সূচকের অ্যাসিড বর্ণ ও ক্ষারীয় বর্ণের জন্য যথাক্রমে HIn ও In^{*-} দায়ী, অতএব সূচকের প্রশম বর্ণের ক্ষেত্রে $[HIn]=[In^{*-}]$ হইতে হইবে।

∴ প্রশম বর্ণের ক্ষেত্রে : $[H^+]=K_{in}$, অর্থাৎ, $pH=pK_{in}$ ... (19.15)

যেহেতু বিভিন্ন সূচকের সূচক-ধ্রুবক K_{in} এর মান বিভিন্ন, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, কোন নির্দিষ্ট সূচকের প্রশম বর্ণের pH সর্বদা সুনির্দিষ্ট এবং বিভিন্ন সূচকের ক্ষেত্রে উহার মান বিভিন্ন। নিম্নলিখিত পরীক্ষা দুইটি হইতে বিষয়টি সহজেই বুঝা যাইতে পারে।

প্রথম পরীক্ষা : মোটামুটিভাবে দশমাংশ-নর্মাল মাত্রার একটি সোডিয়াম কার্বনেট দ্রবণে, কয়েক ফোঁটা ফেনলপ্‌থ্যালিন যুক্ত করিয়া অতঃপর লঘু HCl দ্রবণ ফোঁটা ফোঁটা করিয়া যুক্ত করা হইল যতক্ষণ না ফেনলপ্‌থ্যালিনের গোলাপী বর্ণ অন্তর্হিত হয়। ফেনলপ্‌থ্যালিনের আপেক্ষিকে এই দ্রবণটি স্পষ্টতঃই অ্যাসিড-ধর্মী, কিন্তু উহাতে এই অবস্থায় কয়েক ফোঁটা মিথাইল অরেঞ্জ সূচক যুক্ত করিলে উহা হলুদ বর্ণ ধারণ করে, অর্থাৎ মিথাইল অরেঞ্জের আপেক্ষিকে দ্রবণটি ক্ষারীয়।

দ্বিতীয় পরীক্ষা : মিথাইল অরেঞ্জ দ্রবণে কয়েক ফোঁটা অতি লঘু HCl দ্রবণ যুক্ত করিলে দ্রবণটি হালকা লাল বর্ণ (অ্যাসিড বর্ণ) প্রাপ্ত হয়। সদ্যপ্রস্তুত পাতিত জল দ্বারা দ্রবণটিকে লঘু করিলে দ্রবণটির বর্ণ ধীরে ধীরে লাল হইতে হলুদে (ক্ষারীয় বর্ণ) পরিবর্তিত হয়।

(vi) **সূচকের pH সংবেদনশীলতার বিস্তার-সীমা** (Sensitivity Range of Indicators) : সূচকের বর্ণ সঠিকভাবে উহার প্রশম বর্ণের pH-এ পরিবর্তিত হয় না, প্রকৃতপক্ষে এই pH-এর নিকটবর্তী কোন সুনির্দিষ্ট pH বিস্তারের মধ্যে বর্ণ পরিবর্তন ঘটে। যদি ধরিয়া লওয়া হয় যে, মোটামুটিভাবে [HIn]: [In*⁻] = 10 : 1 হইতে 1 : 10-এর মধ্যে সূচকের বর্ণ পরিবর্তন ঘটে, তাহা হইলে 19.10 নং সমীকরণে এই মাত্রাসমূহ বসাইলে দেখা যায়, সূচকের বর্ণ পরিবর্তনের pH বিস্তার-সীমা $pK_{in}-1$ হইতে $pK_{in}+1$ পর্যন্ত প্রসারিত, অর্থাৎ pK_{in}-এর উভয়পার্শ্বে এক একক করিয়া মোট দুই pH একক। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, ফেনলপ্‌থ্যালিনের প্রশম বর্ণ ক্ষারীয় মাধ্যমে ($pH = 8.6$) দেখা যায়, কিন্তু লিটমাস ও মিথাইল অরেঞ্জের ক্ষেত্রে যথাক্রমে প্রশম দ্রবণে ($pH=7$) ও অ্যাসিড দ্রবণে ($pH = 3.7$) ঐরূপ ঘটিয়া থাকে। আরও লক্ষ্য করা প্রয়োজন, ফেনল্‌প্‌-থ্যালিন এক-বর্ণ-বিশিষ্ট সূচক হওয়ার ফলে উহার ক্ষেত্রে 19.11 নং সমীকরণটি সঠিকভাবে প্রযোজ্য হয় না এবং উহার pK_{in}-এর 1 pH একক পূর্বেই, অর্থাৎ মোটামুটিভাবে 8 6 pH-এ-ই দ্রবণটি ক্রমে গোলাপী বর্ণ ধারণ করিতে আরম্ভ করে।

সূচক	অ্যাসিড বর্ণ-ক্ষারীয় বর্ণ	pK_{in} (প্রশম বর্ণের pH)
মিথাইল অরেঞ্জ	লাল—কমলা হলুদ	3 7
মিথাইল রেড	লাল—হলুদ	5.1
লিটমাস	লাল—নীল	7.0
থাইমল্‌প্‌থ্যালিন	বর্ণহীন—নীল	9.2
ফেনল্‌প্‌থ্যালিন	বর্ণহীন—গোলাপী	9.6(8.6)

ট্রাইট্রেশনে সূচক ব্যবহারের উপযোগিতা : কোন্ টাইট্রেশনে কোন্ সূচক ব্যবহার করা উচিত, pH-টাইট্রেশন রেখা (101 নং চিত্র) লক্ষ্য করিলে ইহা স্পষ্টভাবে বুঝা যায়। তীব্র অথবা মৃদু ক্ষারের টাইট্রেশনকালে pH-এর পরিবর্তন 101 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে (তত্ত্বীয় গণনার জন্য ৪৩৬ পৃষ্ঠায় 19.11 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য)। এই চিত্রের সর্বাধিক লক্ষণীয় বৈশিষ্ট্য এই যে, তুল্যাংক-বিন্দুর নিকটবর্তী অবস্থায় pH-এর মান সহসা অতিমাত্রায় পরিবর্তিত হয়। সুতরাং, যে সূচকের প্রশম বর্ণের pH এই বিস্তারের অন্তর্ভুক্ত কেবল তাহাই এই টাইট্রেশনে ব্যবহার করা যাইতে পারে।

তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের পারস্পরিক টাইট্রেশনে বস্তুতঃপক্ষে যে-কোন সূচকই ব্যবহার করা যাইতে পারে, কারণ এই ক্ষেত্রে যে বিস্তারের মধ্যে pH সহসা পরিবর্তিত হয় তাহা যথেষ্ট প্রসারিত, প্রায় 4 হইতে 10 pH পর্যন্ত। কিন্তু তীব্র ক্ষার দ্বারা মৃদু অ্যাসিড টাইট্রেশনের ক্ষেত্রে pH বিস্তার পূর্বের তুলনায় অনেক কম এবং উহা ক্ষারীয় মাধ্যমে ঘটিয়া থাকে (অ্যাসেটিক অ্যাসিডের ক্ষেত্রে 5.5 হইতে 9 pH পর্যন্ত)। সুতরাং, কোন মৃদু অ্যাসিড, যথা অ্যাসেটিক অ্যাসিডকে কোন তীব্র ক্ষার, যথা কস্টিক সোডার দ্বারা টাইট্রেশন করিতে হইলে এমন সূচক ব্যবহার করিতে হইবে যাহার প্রশম বর্ণ ক্ষারীয় মাধ্যমে উৎপন্ন হইয়া থাকে,

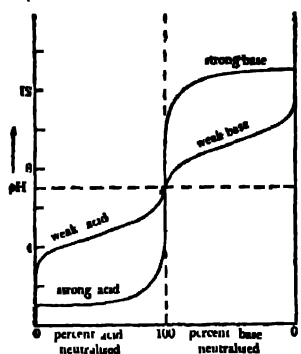



Fig 101—অ্যাসিড-ক্ষার টাইট্রেশনে pH-এর পরিবর্তন

যথা ফেনলপ্থ্যালিন (pK_{in} = 8.6)। অনুরূপভাবে, কোন মৃদু ক্ষারকে তীব্র অ্যাসিড দ্বারা টাইট্রেশন করিতে হইলে এমন সূচক ব্যবহার করা প্রয়োজন যাহার pK_{in} (অর্থাৎ, প্রশম বর্ণের pH) 7 অপেক্ষা কম : যথা অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের পারস্পরিক টাইট্রেশনে সাধারণতঃ মিথাইল রেড্ (methyl red) ব্যবহার করা হয়, কারণ এই ক্ষেত্রে টাইট্রেশনের সমাপন-বিন্দুতে দ্রবণের pH যে বিস্তারের মধ্যে সহসা পরিবর্তিত হয় মিথাইল রেড্-এর pK_{in} তাহার অন্তর্গত (pH=5)। মৃদু ক্ষার দ্বারা মৃদু অ্যাসিডের টাইট্রেশনে কোন সূচকই উপযুক্ত নহে, কারণ এই ক্ষেত্রে দ্রবণের pH বাফার দ্রবণের ন্যায় অতি ধীরে ধীরে পরিবর্তিত হয়।

টাইট্রেশন	উপযোগী সূচক	বর্ণ পরিবর্তনের বিস্তার
তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষার	যে-কোন সূচক	pH=4 হইতে 9
তীব্র অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষার	মিথাইল অরেঞ্জ pH =3.7	অ্যাসিড অবস্থায়
মৃদু অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষার	ফেনলপ্থ্যালিন pH=8 6	ক্ষারীয় অবস্থায়
মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষার	কোন সূচকই উপযোগী নহে	pH-এর অতি মন্থর পরিবর্তন

টাইট্রেশন রেখার বক্রতার ব্যাখ্যা (Explanations of the Inflexion in the Titration Curve) **:** ধরা যাক, 10 সি. সি. N/10 অ্যাসিডে ক্রমান্বয়ে 0.1 সি. সি. করিয়া N/10 ক্ষার যুক্ত করা হইতেছে। প্রতিবার ক্ষার সংযোগের ফলে শতকরা যত ভাগ অ্যাসিড প্রশমিত হইবে দ্রবণের pH পরিবর্তনের মান অবশ্যই তাহার উপর নির্ভর করিবে। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, প্রথমবার ক্ষার সংযোগের ফলে 0.1 সি. সি. ক্ষার শতকরা মাত্র 1 ভাগ অ্যাসিডকে প্রশমিত

করিবে, কিন্তু তুল্যাংক-বিন্দুর নিকটবর্তী অবস্থায়—ধরা যাক, 99% প্রশমনের পর —ঐ 0.1 সি. সি. ক্ষারই দ্রবণের মুক্ত অ্যাসিডকে 100% প্রশমিত করিবে। সুতরাং, কোন নির্দিষ্ট আয়তন ক্ষার সংযোগের ফলে দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রার শতকরা পরিবর্তনের মান তুল্যাংক-বিন্দুতে সর্বাধিক। ΔE (সুতরাং pH পরিবর্তন) অ্যাসিডের গাঢ়ত্বের শতকরা মান পরিবর্তনের উপর মোটামুটি সরলরৈখিক ভাবে সম্পর্কিত—গাঢ়ত্বের সহিত কোনক্রমেই নহে। এই কারণেই তুল্যাংক-বিন্দুতে pH-প্রশমন রেখাটি সর্বাধিক খাড়াই প্রকৃতিবিশিষ্ট। যে-কোন বিভব-ভিত্তিক টাইট্রেশনের ইহাই মূল নীতি।

প্রশ্নমালা

1. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(i) জলীয় দ্রবণের pH, (ii) বাফার দ্রবণ, (iii) সূচক।

2. নিম্নলিখিত দ্রবণসমূহের pH গণনা কর :—(ক) 400 সি. সি. জলে দ্রবীভূত 1 গ্রাম NaOH, (খ) 800 সি. সি. জলে দ্রবীভূত 1 গ্রাম HCl, (গ) 'ক' ও 'খ' দ্রবণ দুইটির মিশ্রণে উৎপন্ন দ্রবণ, (ঘ) 3 ফোঁটা (0.05 সি. সি./ফোঁটা) (N)HCl যুক্ত 100 সি. সি. জল, (ঙ) N/25 NaOH দ্রবণ। [12.8 ; 1.46 ; 3.7 ; 2.82 ; 12.6]

3. অ্যাসিড-ক্ষার সূচক কাহাকে বলে ? এইরূপ সূচকের সংবেদনশীলতা কিসের উপর নির্ভরশীল ? অ্যাসেটিক অ্যাসিডকে কস্টিক পটাশ দ্বারা টাইট্রেশন করিতে হইলে কোন্ সূচক ব্যবহার করিবে তাহা যুক্তি সহকারে আলোচনা কর।

4. বাইকার্বনেটের উপস্থিতিতে ক্ষার-ধাতুর কার্বনেট লবণের পরিমাণ নিরূপণে ফেনলপথ্যালিন, এবং মিশ্রণের মোট ক্ষার-মাত্রা নিরূপণে মিথাইল অরেঞ্জ কেন ব্যবহার করা হয় তাহা ব্যাখ্যা কর।

5 সূচক বলিতে কি বুঝায় ? (ক) সোডিয়াম কার্বনেট দ্বারা সালফিউরিক অ্যাসিডের টাইট্রেশনে, এবং (খ) কস্টিক পটাশ দ্বারা বোরিক অ্যাসিডের টাইট্রেশনে কোন্ সূচক ব্যবহার করিবে তাহা যুক্তি সহকারে আলোচনা কর। (গ) খ-টাইট্রেশনে গ্লিসারিণ যুক্ত করিলে সুবিধা হয় কেন তাহা আলোচনা কর।

6. দশমাংশ-নর্মাল নাইট্রাস অ্যাসিড ($K=0.45\times10^{-3}$) ও নাইট্রিক অ্যাসিড দ্রবণের pH গণনা কর। [2.17 ; 1]

[আভাস :—অস্ওয়াল্ড লঘুতা সূত্র হইতে প্রথমে a-র মান গণনা কর ; এখন, $[H^+] = ac$ এবং (H^+)-এর মান হইতে pH গণনা কর ; ৩৯৫ পৃষ্ঠার 18 নং উদাহরণ দ্রষ্টব্য]

7. 0°C ও 60°C তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ জলের pH গণনা কর। 0°C ও 60°C তাপমাত্রায় K_w-র মান যথাক্রমে 1.15×10^{-14} ও 9.60×10^{-14}। (7.47 ; 6.51)

8. মৃদু অ্যাসিডের ক্ষেত্রে প্রমাণ কর : $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log c$

(আভাস : অস্ওয়াল্ডের লঘুতা সূত্রের লগারিদম্ লও)

চতুর্থ খণ্ড

সাম্যাবস্থার প্রতি অগ্রগতি

(রাসায়নিক গতিতত্ত্ব)

"কালের যাত্রার ধ্বনি শুনিতে কি পাও,
তারি রথ নিত্যই উধাও..............."

—রবীন্দ্রনাথ

No single things abide, but all things flow.

—Lucretius

বিংশ অধ্যায়

বিক্রিয়ার গতিবেগ
(Speed of Reactions)

ভূমিকা (Introduction): দ্বিতীয় খণ্ডের চতুর্দশ অধ্যায়ে রাসায়নিক সাম্যাবস্থা, অর্থাৎ রাসায়নিক বিক্রিয়া কত দূর অগ্রসর হয় সেই বিষয়ে আলোচনা করা হইয়াছে ; কিন্তু বিক্রিয়াটি কত দ্রুত ঐ সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় সেই বিষয়ে কোনরূপ আলোকপাত করা হয় নাই। বর্তমান অধ্যায়ে এই বিষয়টি আলোচিত হইবে। এই আলোচনার প্রারম্ভেই স্মরণ করান যাইতে পারে (পৃঃ ১৩২) যে, গতিবেগের ক্ষেত্রে তাপগতি বিজ্ঞানের কোন সুষ্ঠু প্রয়োগ সম্ভব নয়, কারণ তাপ-গতিবিজ্ঞানে সময়ের কোন স্থান নাই।

রাসায়নিক বিক্রিয়া আরম্ভ করিবার সঙ্গে সঙ্গেই উহা সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় না, উহার জন্য কিছু না কিছু সময় প্রয়োজন ; কোন কোন বিক্রিয়া প্রায় মুহূর্তের মধ্যেই সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়, আবার কোন কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অতি দীর্ঘ সময় প্রয়োজন হয়। যে সকল অতি দ্রুতগতি বিক্রিয়া এক সেকেণ্ডের সহস্র বা এমন কি দশ লক্ষ ভাগের কয়েক ভাগ সময়ে প্রায় সম্পূর্ণমাত্রায় নিষ্পন্ন হয়, তাহাদের গতিবেগও আধুনিক বিভিন্ন উন্নততর পদ্ধতি দ্বারা পরিমাপ করা সম্ভব হইয়াছে। বস্তুতঃ সম্প্রতি যে সব বিক্রিয়ার গতিবেগের মান বিজ্ঞান জার্ণালে প্রকাশিত হইয়াছে তাহাতে দেখা যায় পরিমাপযোগ্য ধীরতম ও দ্রুততম বিক্রিয়ার গতিবেগের মধ্যে প্রায় 10^{20} গুণকের প্রভেদ বর্তমান।

জলীয় দ্রবণে যে সকল আয়নঘটিত বিক্রিয়াতে জারণ-অবস্থার কোনরূপ

পরিবর্তন ঘটে না—যথা, অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমন-ক্রিয়া, ইত্যাদি—তাহারা সাধারণতঃ অত্যন্ত দ্রুতগতি। বিপরীতপক্ষে, আয়নীয় জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া প্রায়শঃই অত্যন্ত মন্থরগতি, কারণ এই ধরণের বিক্রিয়াতে পরমাণু বা পরমাণু-জোটের বা ইলেকট্রনের আদানপ্রদান ঘটে ; এই ধরণের বিক্রিয়ার কয়েকটি সাধারণ পরিচিত উদাহরণ হইল অ্যাসিড দ্রবণে হাইড্রোজেন পারক্সাইড বা অক্সালিক অ্যাসিড দ্বারা অতি ধীরে পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেটের বেগুনী বর্ণ অন্তর্হিতকরণ, $SnCl_2$ দ্বারা $HgCl_2$-এর বিজারণে মারকিউরাস ক্লোরাইডের অতি ধীরে অধঃ-ক্ষেপন, ইত্যাদি। অসমসত্ত্ব বিক্রিয়া অবশ্যই অতি ধীরগতি, যথা আবহমণ্ডলে দীর্ঘকাল উন্মুক্ত থাকার দরুণ পর্বতগাত্রের প্রস্তরের অতি মন্থর ক্ষয়ীভবন। জৈব বিক্রিয়া সাধারণতঃ অতি মন্থর গতিতে অগ্রসর হয় ; রসায়নাগারে জৈব যৌগ প্রস্তুতিকালে অতি দীর্ঘ সময় ধরিয়া উত্তপ্তীকরণের প্রয়োজনীয়তা হইতে ইহা সহজেই বুঝা যায়।

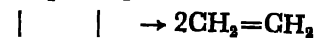
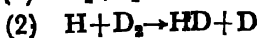
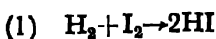
মৌলিক বিক্রিয়া ও জটিল বিক্রিয়া (Elementary Reactions and Complex Reactions) : বিক্রিয়ার গতিতত্ত্বের একটি সুদূরপ্রসারী সিদ্ধান্ত হইল এই যে, অধিকাংশ বিক্রিয়াই কয়েকটি এক- বা দ্বি-আণবিক ধাপের সমষ্টি। এই ধাপগুলিকে মৌলিক বিক্রিয়া (Elementary reaction) বলা হয় কারণ তাহাদের কোন প্রকার সংগঠক ধাপ নাই। অন্য সকল বিক্রিয়াই জটিল বিক্রিয়া (Complex reaction) এবং যে কোন জটিল বিক্রিয়ার সংগঠক মৌলিক বিক্রিয়া সমষ্টিকে ঐ বিক্রিয়ার স্বরূপ বা অন্তর্ধাপ (Mechanism) বলা হয়। আধুনিক গতিবিজ্ঞানের চরম উদ্দেশ্যই হইল জটিল বিক্রিয়ার অন্তর্ধাপ নির্ধারণ করা (পৃঃ ৪৬৪)। কোন নির্দিষ্ট রাসায়নিক বিক্রিয়া মৌলিক না জটিল তাহা স্থির করা কোন কোন ক্ষেত্রে অত্যন্ত কঠিন। পরমাণু বা মুক্ত-মূলক ঘটিত বিক্রিয়া, সরল ধরণের সমাবয়বী রূপান্তর-ক্রিয়া, দ্বি-ক্রম প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া, ইত্যাদি মৌলিক বিক্রিয়ার সাধারণ উদাহরণ। মৌলিক বিক্রিয়ায় (উহাদের **এক-পর্যায়ী বিক্রিয়াও** বলা হয়) সাধারণতঃ খুব অল্পসংখ্যক যোজ্যতা-বন্ধনের পরিবর্তন হয় ; কয়েকটি উদাহরণ নিম্নে প্রদত্ত হইল :

(1) $H_2+I_2 \rightarrow 2HI$

(2) $H+D_2 \rightarrow HD+D$

(3) $OH^- + CH_3Br \rightarrow CH_3OH + Br^-$

(4) $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rightarrow 2CH_2=CH_2$

(সাইক্লোবিউটেন) (ইথিলীন)

আধুনিক গতিতত্ত্বে সরল ও জটিল বিক্রিয়ার পার্থক্য অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং এই বিষয়ের স্পষ্ট ধারণা ব্যতীত গতিতত্ত্ব বিষয়ক কোনরূপ আলোচনাই সম্ভব নহে।

রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্রম (Orde of a Chemical Reaction) :

ধরা যাক, বিক্রিয়াটি হইল :– '$pA+qB \rightarrow$ উৎপন্ন পদার্থ'

এই ধরণের কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে পরীক্ষা দ্বারা নির্ণীত গতিবেগ যদি $[A]^{\alpha} \times [B]^{\beta}$-এর সমানুপাতিক হয়, তাহা হইলে এই বিক্রিয়াটিকে A-র আপেক্ষিকে α-ক্রম ও B-র আপেক্ষিকে β-ক্রম বলা হয় এবং এই বিক্রিয়াটির সামগ্রিক ক্রম হইল $\alpha+\beta$। কয়েকটি বিক্রিয়ার পরীক্ষা দ্বারা নির্ণীত ক্রম নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইল। বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, (i) কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্রম উহার একটি পরীক্ষাভিত্তিক ধর্ম ; (ii) কোন বিক্রিয়ার ক্রম উহার আণবিকতা, অর্থাৎ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী অণু-সংখ্যার সমান হইতেও পারে, নাও হইতে পারে।

বিক্রিয়া	পরীক্ষা দ্বারা নির্ণীত গতিবেগ	ক্রম $\alpha+\beta$	আণবিকতা (সমীকরণে নির্দেশিত সহগ)
(1) $pA+qB \rightarrow$ উৎপন্ন পদার্থ	গতিবেগ $\propto [A]^{\alpha} \times [B]^{\beta}$	$\alpha+\beta$	$p+q$
(2) $2N_2O_5 - 4NO_2 + O_2$	গতিবেগ $\propto [N_2O_5]$	1	2
(3) $(CH_3)_3CCl + HOH$ (অজলীয় মাধ্যমে) $\rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^-$	গতিবেগ $\propto [(CH_3)_3CCl]$	1	2
(4) $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$	গতিবেগ $\propto [CH_3COOC_2H_5][OH^-]$	2	2
(5) $S_2O_8^{-2} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{-2} + I_2$	গতিবেগ $\propto [S_2O_8^{--}][I^-]$	2	3
(6) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	গতিবেগ $\propto [NO]^2[O_2]$	3	3
(7) $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+$ $3Br_2 + 3H_2O_2$	গতিবেগ $\propto [BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$	4	12
(8) $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	গতিবেগ $\propto [CO]\ [Cl_2]^{1.5}$	2·5	2

রাসায়নিক বিক্রিয়ার আণবিকতা (Molecularity of a Chemical Reaction) : সরলতম রাসায়নিক সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত মোট অণু-সংখ্যা, অর্থাৎ রাসায়নিক সমীকরণে **বিকারকসমূহের সহগের মোট যোগফলকে** বিক্রিয়ার আণবিকতা বলা হয়, যথা '$pA+qB \rightarrow$ উৎপন্ন পদার্থ'—এই বিক্রিয়ার আণবিকতা হইল $p+q$। বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব বিষয়ক গবেষণার প্রাথমিক পর্যায়ে বিজ্ঞানীদের ধারণা ছিল যে, সকল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই আণবিকতা ও ক্রম বোধহয় পরস্পর সমান হইবে, কিন্তু পরীক্ষামূলক তথ্যাদি দ্বারা ইহা অনেকক্ষেত্রে সমর্থিত হয় নাই। (পূর্ব্বের তালিকা দ্রষ্টব্য)।

আধুনিক গতিতত্ত্বে আণবিকতার সংজ্ঞা অবশ্য সম্পূর্ণ ভিন্নরূপ। এই সংজ্ঞানুযায়ী কোন জটিল রাসায়নিক বিক্রিয়ার আণবিকতা হইল উহার অন্তর্ধাপের

হার-নির্ণায়ক পর্যায়টির (অর্থাৎ, মন্থরতম পর্যায়টির, ৪৬৫ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) বিকারকদের মোট অণু-সংখ্যার সমষ্টি। সুতরাং, কেবলমাত্র মৌলিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উভয় সংজ্ঞাতেই আণবিকতার মান এক ও অভিন্ন এবং উহা গতীয় ক্রমের সমান।

আণবিকতা ও ক্রমের পার্থক্য (Distinction between Molecularity and Order): আণবিকতা ও ক্রমের পার্থক্যের ব্যাপারে তিনটি বিষয় বিশেষভাবে প্রণিধানযোগ্য :—

(১) কোনো বিক্রিয়ার আণবিকতা উহার সরলতম রাসায়নিক সমীকরণের সহিত সম্পর্কিত একটি তাত্ত্বিক ধারণা মাত্র, উহার সহিত বিক্রিয়াটির পরীক্ষামূলক হারের কোনরূপ সম্পর্ক থাকিতেও পারে নাও থাকিতে পারে ; পক্ষান্তরে, বিক্রিয়ার ক্রম একটি পরীক্ষাভিত্তিক ধর্ম যাহা বিকারকসমূহের গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের সহিত বিক্রিয়াটির হারের পরিবর্তন নির্দেশ করে।

(২) বিক্রিয়ার ক্রম উহার বাহ্যিক অবস্থার (যথা তাপমাত্রা বা চাপ) সঙ্গে পরিবর্তনশীল, কিন্তু আণবিকতা নহে। ইহার উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হইল যে, এক-ক্রম গ্যাসীয় বিক্রিয়াগুলি অতি নিম্ন চাপে দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ায় পরিবর্তিত হয়।

(৩) মৌলিক বিক্রিয়াগুলির ক্ষেত্রে—অর্থাৎ যে বিক্রিয়াগুলির নিষ্পন্ন হইবার মূল প্রবোচনা বিক্রিয়াটির রাসায়নিক সমীকরণ দ্বারাই নির্দ্দেশিত হইয়া থাকে—ক্রম ও আণবিকতা অভিন্ন হইতেই হইবে।

গতিসূত্র ও তাহার সমাকলিত রূপ

বিক্রিয়ার গতিবেগের মাত্রিক পরিমাপ ; গতিসূত্র : (Quantitative Measure of the speed of a Reaction ; Rate Law): যে কোন বিক্রিয়ার গতি ভর-সূত্র অনুসারে বিকারকদের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল। কিন্তু বিকারকদের গাঢ়ত্বের মান বিক্রিয়ার অগ্রগতির সহিত পরিবর্তনশীল। সুতরাং প্রশ্ন এই যে, কোন সময়ের গতিবেগকে আমরা বিক্রিয়ার গতিবেগ বলিব। এই প্রশ্নের খুব সহজ সমাধান সম্ভব যদি বিক্রিয়াটির গতি-সূত্র জানা সম্ভব হয়।

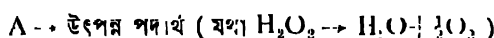
উদাহরণস্বরূপ ধরা যাক, আমরা $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$—এই বিয়োজনটির গতিবেগ জানিতে চাই। পরীক্ষামূলকভাবে জানা গিয়াছে যে, এই বিয়োজনটির গতিবেগ H_2O_2-এর গাঢ়ত্বের সহিত সমানুপাতিক। অর্থাৎ বীজগাণিতিক ভাষায় বলা চলে —

H_2O_2-এর বিয়োজন-গতিবেগ $\propto [H_2O_2]$

অর্থাৎ, বিক্রিয়াটির গতিবেগ $= -\dfrac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2]$ (গতিসূত্র) (a)

সমীকরণ (a)—কে বিক্রিয়াটির গতিসূত্র বা Rate Law বলা হয় এবং k_1-কে গতিবেগ ধ্রুবক বা আপেক্ষিক বিক্রিয়া হার বলা হয়। বিক্রিয়ার গতিবেগের পরীক্ষা-নিরীক্ষার প্রাথমিক উদ্দেশ্য হইল এই গতিসূত্র নিরূপণ করা এবং অন্তিম বা চরম উদ্দেশ্য হইল এই গতিসূত্র ও অন্যান্য তথ্য হইতে বিক্রিয়াটি মৌলিক কি জটিল ইহা নির্দ্ধারণ করা ; এবং জটিল প্রকৃতির হইলে ইহার অন্তর্ধাপ বা অন্তর্নিহিত স্বরূপ (mechanism, পৃঃ ৮৮৪) উদঘাটন করা।

এক-ক্রম বিক্রিয়ার গাণিতিক রূপ (Mathematical Formulation of First Order Reaction) : সংজ্ঞা অনুযায়ী, কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে যে-কোন এক ক্রম বিক্রিয়ার হার ঐ মুহূর্তে বিকারক পদার্থটির গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক। ধরা যাক, কোন একটি পদার্থ A, এক বা একাধিক পদার্থে বিয়োজিত হইতেছে, অর্থাৎ

$$A \rightarrow \text{উৎপন্ন পদার্থ (যথা } H_2O_2 \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}O_2\text{)}$$

প্রাথমিক অবস্থায় যদি A পদার্থটির 'a' মোল লইয়া পরীক্ষা আরম্ভ করা হয় এবং t সেকেণ্ড সময়ে যদি 'x' মোল পদার্থ বিয়োজিত হয়, তাহা হইলে ঐ মুহূর্তে অবিয়োজিত A-র গাঢ়ত্ব ($a-x$)-এর সমান। ভর-ক্রিয়া সূত্র অনুযায়ী কোন নির্দিষ্ট মুহূর্ত t-তে বিক্রিয়াটির গতিবেগ ঐ মুহূর্তে A-র গাঢ়ত্ব, অর্থাৎ ($a-x$)-এর সমানুপাতিক। গাণিতিক ভাষায় লেখা যাইতে পারে :

$$-\frac{d(A)}{dt} \propto (A) \quad \ldots \quad (\text{ক})$$

$$\text{অর্থাৎ, } -\frac{d(a-x)}{dt} \propto (a-x), \text{ অর্থাৎ, } -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) \quad \ldots \quad (\text{খ})$$

এই সমীকরণে k_1 একটি ধ্রুবক সংখ্যা, উহাকে এক-ক্রম হার ধ্রুবক (first order rate constant) বা আপেক্ষিক বিক্রিয়া-হার বলা হয়।

(প্রথম সমীকরণটিতে ঋণাত্মক চিহ্নের প্রয়োগ লক্ষ্য করা প্রয়োজন। ইহা সময়ের সঙ্গে গাঢ়ত্বের হ্রাস সূচিত করিতেছে।)

এই সমীকরণটি আন্তর-প্রকৃতির, অর্থাৎ, ইহাতে বিক্রিয়াটিকে অসংখ্য অনন্ত ক্ষুদ্র অংশে বিভক্ত করা হইয়াছে, সেগুলিকে ব্যবহারের পূর্বে সমাকলিত করিতে হইবে। এই সমীকরণটিকে সমাকলিত করিলে আমরা পাই :

$$\int \frac{d(a-x)}{(a-x)} = -k_1 \int dt$$

অর্থাৎ, $ln(a-x) = -k_1 t +$ ধ্রুবক (ln অর্থ log_e) ... (গ)

প্রাথমিক অবস্থায় (অর্থাৎ, $t=0$) পদার্থটি কিছুমাত্র বিয়োজিত হয় নাই এবং

(অর্থাৎ, $x=0$)। সুতরাং, উল্লিখিত সমীকরণে $x=0$ ও $t=0$ বসাইলে ধ্রুবকটির মান সহজেই পাওয়া যাইতে পারে। অতএব,

$$ln\ a = \text{ধ্রুবক}$$

(গ) নং সমীকরণে ধ্রুবকটির এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$ln(a-x) = -k_1 t + ln\ a$$

$$\text{অর্থাৎ, } ln\frac{a}{a-x} = k_1 t \qquad \text{(ঘ)}$$

এই সমীকরণটিকে সাধারণ লগারিদম ঘটিত রূপে পরিবর্তিত করিতে হইলে উহাকে 2.303 দ্বারা গুণ করা প্রয়োজন। সুতরাং অন্তিম সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :

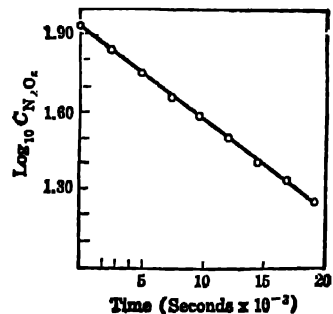
$$\frac{2.303}{t}\log_{10}\frac{a}{a-x} = k_1 \qquad (20.1)$$

এই সমীকরণটি এক-ক্রম বিক্রিয়ার হার-ধ্রুবক k_1-এর মানের সহিত কোন পরিমাপ-যোগ্য রাশি, যথা, কোন নির্দিষ্ট সময়ে পদার্থটির যে ভগ্নাংশ পরিমাণ বিয়োজিত হয়, তাহার সম্পর্ক প্রকাশ করে।

$(a-x)$-এর পরিবর্তে t সময়কালীন গাঢ়ত্ব (c) ও প্রাথমিক গাঢ়ত্ব (c_0) বসাইলে আমরা পাই :

$$\log c = -\frac{k_1}{2.303}t + \log c_0\ ;\ \text{অথবা } c = c_0 e^{-k_1 t} \quad . \qquad (20.2)$$

অর্থাৎ, t-এর আপেক্ষিকে $\log c$-কে বিন্দুপাত করিলে এমন একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে, যাহার ঢালের (gradient) মান ঋণাত্মক। N_2O_5-এর বিয়োজনের ক্ষেত্রে এইরূপ লেখচিত্র 102 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, উল্লিখিত প্রতিপাদন পদ্ধতিতে বিপরীত বিক্রিয়াটিকে অগ্রাহ্য করা হইয়াছে; সুতরাং, এই সমীকরণগুলি কেবলমাত্র সেই ক্ষেত্রেই সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইবে যে ক্ষেত্রে বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ নিতান্তই নগণ্য।

Fig. 102– সময়ের বিপরীতে log c-এর রেখাপাত

অর্ধ-বিয়োজনকাল (Time of Half-Decomposition) : 20.1 নং সমী-

করণে $x = \frac{a}{2}$ বসাইলে অর্ধ-বিয়োজনের জন্য প্রয়োজনীয় সময়, $T_{\frac{1}{2}}$-এর মান সহজেই পাওয়া যায় :

$$\therefore \quad T_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303 \log 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} = \text{ধ্রুবক} \quad \ldots \quad \ldots \quad (20.3)$$

অর্থাৎ, এক-ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধ-বিয়োজন কাল, অর্থাৎ অর্ধাংশ পদার্থের বিয়োজনের জন্য প্রয়োজনীয় সময়ের মান ধ্রুবক। ইহার তাৎপর্য এই যে, কোন পদার্থের প্রাথমিক পরিমাণের অর্ধাংশ যদি, ধরা যাক, এক দিনে বিয়োজিত হয়, অর্থাৎ $T_{\frac{1}{2}}=1$ দিন, তাহা হইলে দ্বিতীয় দিনে $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$, অর্থাৎ এক-চতুর্থাংশ, তৃতীয় দিনে $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$, অর্থাৎ এক-অষ্টমাংশ, ইত্যাদি পরিমাণ বিয়োজিত হইবে। সহজেই প্রমাণ করা যাইতে পারে, এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ইহা যে কেবলমাত্র অর্ধ-বিয়োজনের ক্ষেত্রেই সত্য তাহা নহে, পরন্তু যে-কোন ভগ্নাংশের ক্ষেত্রেই ইহা প্রযোজ্য। **সুতরাং, এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে কোন নির্দিষ্ট সময়ে পদার্থটির যে ভগ্নাংশ পরিমাণ বিয়োজিত হয়, তাহা পদার্থটির প্রাথমিক গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না।**

k_1-এর একক (Unit of k_1) : এক-ক্রম বিক্রিয়া সম্পর্কে একটি লক্ষণীয় বিষয় এই যে, গাঢ়ত্বের মান কোন্ এককে প্রকাশ করা হইতেছে k_1 ধ্রুবকটির মান তাহার উপর নির্ভর করে না, কারণ 20.1 নং সমীকরণ অনুযায়ী k_1-এর মান দুইটি গাঢ়ত্বের অনুপাতের উপর নির্ভরশীল। অবশ্য, k_1-এর সংখ্যাগত মান সময়ের এককের উপর নির্ভর করে। সময় যদি সেকেণ্ড এককে প্রকাশ করা হয়, তাহা হইলে k_1-এর একক হইবে সেকেণ্ডের অন্যোন্যক, অর্থাৎ, সেকেণ্ড$^{-1}$। বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, মিনিট$^{-1}$ এককে k_1-এর মান সেকেণ্ড$^{-1}$ এককের মান অপেক্ষা 60 গুণ বেশী, কিন্তু এক মিনিটে বিয়োজিত পদার্থের পরিমাণ প্রথম এক সেকেণ্ডে বিয়োজিত পরিমাণের 60 গুণের কম (প্রশ্নমালা 3. দ্রষ্টব্য)।

k_1-এর ভৌত তাৎপর্য (Physical Significance of k_1) : (1) (ক নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত রূপে লেখা যাইতে পারে :

$$k_1 = -\frac{dc}{c}/dt = \frac{\text{বিয়োজিত ভগ্নাংশ}}{\text{সময়}} = \text{বিয়োজনের ভগ্নাংশক হার}$$

সুতরাং, k_1 একক সময়ে বিয়োজিত ভগ্নাংশকে সূচিত করে, যদি অবশ্য ঐ সময়ের মধ্যে গাঢ়ত্বের মান স্থির অপরিবর্তিত রাখা হয়। শেষোক্ত শর্তটি অবশ্যই অভি

প্রয়োজনীয়, কারণ উল্লিখিত সমীকরণটি অন্তরকলিত সমীকরণ (differential equation) যাহা কেবলমাত্র ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র সময়কালের ক্ষেত্রে সঠিকভাবে প্রযোজ্য।

H_2O_2-এর বিয়োজনের ক্ষেত্রে k_1-এর মান 0.0437 মিনিট$^{-1}$। ইহার অর্থ হইল, প্রতি মিনিটে যে-কোন H_2O_2 দ্রবণের শতকরা 4.37 ভাগ (অর্থাৎ, 0.0437 ভগ্নাংশ) বিয়োজিত হইবে, যদি অবশ্য এই এক মিনিট সময়ের মধ্যে H_2O_2-র গাঢ়ত্বের মান কোন ভাবে (যথা, বাহির হইতে প্রয়োজনানুযায়ী পরিমাণ H_2O_2 ক্রমান্বয়ে যুক্ত করিয়া) প্রাথমিক মানে স্থির অপরিবর্তিত রাখা হয়। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, যে-কোন গাঢ়ত্বের H_2O_2 দ্রবণের ক্ষেত্রেই প্রতি মিনিটে শতকরা বিয়োজনের মান এক ও অভিন্ন। উপরন্তু, বিয়োজনকালে গাঢ়ত্বের মান সঠিকভাবে স্থির অপরিবর্তিত না রাখিলে 20.1 নং সমীকরণের সাহায্যে সহজেই দেখানো যায় যে, প্রতি মিনিটে শতকরা বিয়োজন পূর্বাপেক্ষা কিছুটা কম হইবে, যথা এক মিনিট সময় বিস্তারের ক্ষেত্রে শতকরা 4.26 ভাগ। সুতরাং, k_1 ধ্রুবকটির ভৌত তাৎপর্য হইল **প্রতি একক সময়ে বিয়োজিত ভগ্নাংশ, যদি ঐ একক সময়ে গাঢ়ত্ব কোনক্রমে স্থির ও অপরিবর্তিত রাখা হইত।**

(ii) এক-ক্রম সমীকরণটির সমাকলিত রূপ, অর্থাৎ (ঘ) নং কিম্বা 20.2 নং সমীকরণ হইতে k_1-এর আর একটি তাৎপর্য বুঝা যাইতে পারে। এই সমীকরণটি হইতে সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে যে, $1/k_1$ সময়ে বিকারক পদার্থের গাঢ়ত্ব উহার প্রাথমিক গাঢ়ত্বের $1/e$ ভগ্নাংশে হ্রাস পায় ($e = 2.7182..$)। সুতরাং, k_1-এর তাৎপর্য এই যে, $1/k_1$ সময়ে গাঢ়ত্ব প্রাথমিক মানের $1/e$ ভগ্নাংশে হ্রাস পায়। যথা, k_1-এর মান 0.02 মিনিট$^{-1}$ হইলে $50 (=1/0.02)$ মিনিট পর যে-কোন দ্রবণের গাঢ়ত্ব হ্রাস পাইয়া উহার প্রাথমিক মানের $1/e$ ভগ্নাংশ হইবে।

(iii) k_1-এর আর একটি তৃতীয় ব্যাখ্যাও সম্ভব। কোন নির্দিষ্ট অণু-সমবায়ের মধ্যে সকল অণু অবশ্যই একই মুহূর্তে বিয়োজিত হয় না, কোন কোন অণুর স্থায়িত্বকাল অর্থাৎ আয়ু অপর অণু অপেক্ষা অধিক। সহজেই দেখানো যাইতে পারে যে, এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিয়োজিত সকল অণুর গড় আয়ু হইল $1/k_1$।

এক-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ (Examples of First-Order Reactions) **:** ইদানীংকালে গ্যাসীয় এক-ক্রম বিক্রিয়ার বেশ কয়েকটি উদাহরণ লক্ষ্য করা গিয়াছে (তালিকা দ্রষ্টব্য)। এই জাতীয় প্রায় সকল বিক্রিয়াই তাপীয় বিয়োজনঘটিত বা সমাবয়বী রূপান্তরঘটিত বিক্রিয়া। এই বিক্রিয়াগুলির মধ্যে অনেকগুলিই (সবগুলি নয়) মৌলিক বিক্রিয়া অর্থাৎ একপর্যায়ী বিক্রিয়া;

বিকারকসমূহ অস্থায়ী অন্তর্বর্তী অবস্থার (transition state) মাধ্যমে উৎপন্ন পদার্থে পরিণত হয়। সুতরাং এইরূপ বিক্রিয়াগুলিকে এক-ক্রম এক-আণবিক (first order, unimolecular) বলা চলে।

গ্যাসীয় এক-ক্রম বিক্রিয়ার একটি অতি সুপরিচিত উদাহরণ হইল N_2O_5-এর বিয়োজনক্রিয়া। পূর্বে ইহাকে মৌলিক বিক্রিয়া ($N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$) মনে করা হইত ; কিন্তু এখন প্রমাণ করা গিয়াছে (পৃঃ ৭৬৫) যে উহা প্রকৃতপক্ষে একাধিক

এক-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ	গতীয় প্রকৃতি	সক্রিয়করণ শক্তি (কিলোক্যালরি/মোল)
(i) গ্যাসীয় বিয়োজন :		
$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	এক-আণবিক, এক-ক্রম	13.0
$H_2C{-}CH_2$ | | $H_2C{-}CH_2$ $\rightarrow 2C_2H_4$		62.5
$CH_3CH_2Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	,,	60.8
(ii) গ্যাসীয় সমাবয়বী রূপান্তর		
$H_2C{-}CH_2$ (বলয়, CH_2) $\rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2$	,,	65.0
$HC{-}CH_2$ | | $HC{-}CH_2$ $\rightarrow$ 1,3 বিউটাডাইন	,,	32.5
(iii) দ্রবণে বিয়োজন		
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	,,	10 হইতে 18
$(NO_2)_3CH_2COOH \rightarrow CH_3(NO_2)_3 + CO_2$	,,	
(iv) আর্দ্র বিশ্লেষণ (ছদ্ম-এক-আণবিক)		
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (ইক্ষুশর্করা → গ্লুকোজ + ফ্রুক্টোজ)	এক-ক্রম, ছদ্ম-এক-আণবিক	[illegible] 12
$(CH_3CO)_2O + 2C_2H_5OH \rightarrow 2CH_3COOC_2H_5 + H_2O$	,,	
$Co(NH_3)_5Cl^{2+} + H_2O \rightarrow Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + Cl^-$ (বেগুনী → গোলাপী)	,,	দ্রাবকের উপর নির্ভরশীল

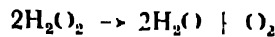
পর্যায়ে নিষ্পন্ন হয়, সুতরাং ইহা একটি এক-ক্রম জটিল বিক্রিয়া। বিক্রিয়া-হারের বিচারে বিয়োজনঘটিত অনেক বিক্রিয়াকে এক-ক্রম বলিয়া বিবেচিত হইলেও (অর্থাৎ, $\log c$ ও t-এর পারস্পরিক লেখচিত্রটি সরলরৈখিক হইলেও, 20.2 নং সমীকরণ) প্রকৃত-পক্ষে উহারা আংশিকভাবে বা সম্পূর্ণভাবে বিক্রিয় -আধারের অনুঘটক গাত্রে

নিষ্পন্ন হয়। এই ধরণের বিক্রিয়াকে **গাত্র বিক্রিয়া** (wall reactions) বলা হয় ; উদাহরণঃ ফস্‌ফিন (PH_3), আর্‌সাইন্‌ (AsH_3) ও অনেক জৈব যৌগের বাষ্পের তাপীয় বিয়োজনক্রিয়া। সুতরাং, ইহারা প্রকৃত বিচারে অসমসত্ত্ব (Hetero-geneous) বিক্রিয়া।

দ্রবণে এক-ক্রম বিক্রিয়ার অতি সুপরিচিত উদাহরণ হইল কোলয়ডায় প্লাটিনাম, গোল্ড, ইত্যাদি, অথবা রক্ত-ক্যাটালেস নামক এনজাইম-এর অনুঘটকীয় সংস্পর্শে H_2O_2-এর বিয়োজন $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$। পরবর্তী পৃষ্ঠায় এক-ক্রম বিক্রিয়ার কয়েকটি উদাহরণ তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে এবং উহাদের সক্রিয়কবণশক্তির মানও উল্লেখ করা হইয়াছে, বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব বিষয়ক আলোচনায় সক্রিয়কবণ-শক্তির গুরুত্ব অপরিসীম (৭৮ পৃষ্ঠা)।

বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা বিক্রিয়া-হার নির্ধারণঃ এইরূপ পরীক্ষার প্রাথমিক শর্ত হইল, বিকারকসমূহকে কোন নির্দিষ্ট স্থির তাপমাত্রায় (তাপ-নিয়ন্ত্রিত তাপ-গাহে) রাখিতে হইবে, কারণ তাপমাত্রার সামান্য পরিবর্তনেও বিক্রিয়া-হার সাধারণতঃ যথেষ্ট পরিবর্তিত হয়। বিক্রিয়ার অগ্রগতি দুইভাবে পরিমাপ করা যাইতে পারে, যথা, চাপ, আলোক-শোষণ, বৈদ্যুতিক পরিবাহিতা, আলোক-আবর্তন, ইত্যাদি কোন ভৌত ধর্মের ক্রমিক পরিবর্তন পরিমাপ দ্বারা, অথবা কোন নির্দিষ্ট সময় অন্তর কিছুটা নমুনা বাহির করিয়া লইয়া উহাতে বিক্রিয়ার আরও অগ্রগতি রুদ্ধ করিবার পর নমুনাটির রাসায়নিক বিশ্লেষণ দ্বারা। যে-সকল গ্যাসীয় বিক্রিয়াতে অণুসংখ্যার পরিবর্তন ঘটে তাহাদের ক্ষেত্রে সিস্টেমের চাপের পরিবর্তন লক্ষ্য করিয়াও বিক্রিয়ার অগ্রগতি পরিমাপ করা যাইতে পারে। দ্রবণের মাধ্যমে নিষ্পন্ন কয়েকটি বিক্রিয়া সম্পর্কে নিয়ে আলোচনা করা হইল।

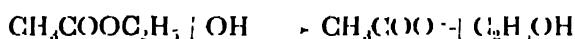
(1) **এক-ক্রম বিক্রিয়া (H_2O_2-র বিয়োজন)ঃ** জলীয় দ্রবণে হাইড্রোজেন পারক্সাইডের বিয়োজন সম্পর্কে সর্বাধিক পরীক্ষা-নিরীক্ষা করা হইয়াছে, প্ল্যাটিনাম, গোল্ড, ইত্যাদি কোন কোন ধাতুর সূক্ষ্ম চূর্ণ (Sol), **রক্ত ক্যাটালেস** নামক **এনজাইম** ও আয়োডাইড আয়ন এই বিয়োজনক্রিয়াকে অনুঘটিত করে। হাইড্রোজেন পারক্সাইডের বিয়োজন-ক্রিয়ার সমীকরণ নিম্নরূপ :

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

আনুমানিক (0.2N) মাত্রার হাইড্রোজেন পারক্সাইড দ্রবণ কোন স্থির তাপ-মাত্রায় রাখিয়া উহাতে ঐ একই তাপমাত্রায় রক্ষিত অনুঘটক যুক্ত করা হয়। কোন নির্দিষ্ট সময় অন্তর অন্তর দশ সি সি দ্রবণ বাহির করিয়া লইয়া এই নমুনাতে বিক্রিয়ার আরও অগ্রগতি রোধ করিবার জন্য উহাতে 100 সি. সি বরফজলে

যুক্ত করা হয়। কোন প্রমাণ মাত্রার পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেট দ্রবণ দ্বারা অতি দ্রুত টাইট্রেশন করিয়া নমুনায় অবিয়োজিত হাইড্রোজেন পারক্সাইডের গাঢ়ত্ব নির্ণয় করা হয়। 20°C তাপমাত্রায় এই ধরণের একটি পরীক্ষার ফলাফল নিম্নলিখিত তালিকায় প্রদর্শিত হইল। এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে k_1-এর মান যেহেতু গাঢ়ত্বের এককের উপর নির্ভর করে না, সেইহেতু নিম্নলিখিত তালিকাটিতে পারক্সাইডের গাঢ়ত্বের পরিমাপরূপে পারম্যাঙ্গানেটের আয়তন ব্যবহার করা হইয়াছে। তালিকাটি হইতে স্পষ্ট বুঝা যাইতেছে যে, এই বিক্রিয়াটির হার এক-ক্রম সমীকরণের (20.1 নং সমীকরণ) সহিত যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ; সুতরাং, H_2O_2-র বিয়োজনক্রিয়া একটি এক-ক্রম বিক্রিয়া।

সময় (মিনিট)	টাইট্রেশনে ব্যয়িত পারম্যাঙ্গানেটের আয়তন ($a-x$)	পারম্যাঙ্গানেটের আয়তনের ভিত্তিতে বিয়োজিত H_2O_2-এর পরিমাণ	আপেক্ষিক বিক্রিয়ার হার k_1 (মিনিট$^{-1}$)
0	46.1	0	
5	37.1	9.0	0.0435
10	29.8	16.3	0.0438
20	19.6	26.5	0.0429
30	12.3	33.8	0.0440
50	5.0	41.1	0.0444
			গড় 0.0437

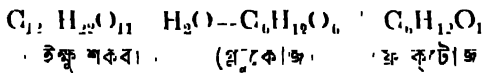
(ii) **দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া (এস্টারের আর্দ্রবিশ্লেষণ)** : ইথাইল অ্যাসিটেটের আর্দ্রবিশ্লেষণক্রিয়া নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুযায়ী নিষ্পন্ন হয় এবং গতীয় বিচারে ইহা একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া :

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়, ধরা যাক, 15°C-এ NaOH ও এস্টারের সম-আণবিক মাত্রার সমান আয়তন দুইটি সমতাপীয় দ্রবণ একটি তাপ-নিয়ন্ত্রিত পাত্রে পরস্পর মিশ্রিত করা হয়। কিছুক্ষণ অন্তর অন্তর পাঁচ সি সি দ্রবণ বাহির করিয়া লইয়া উহাতে বিক্রিয়ার আরও অগ্রগতি রোধ করিবার উদ্দেশ্যে এই নমুনাকে কোন প্রমাণ মাত্রার অতিরিক্ত আয়তন HCl দ্রবণে (বরফ-সহ) যুক্ত করা হয়। অতঃপর প্রমাণ মাত্রার ক্ষার দ্রবণের সাহায্যে এই দ্রবণে অতিরিক্ত অ্যাসিডের টাইট্রেশন করা হয় এবং টাইট্রেশনের ফলাফল হইতে এস্টারের আর্দ্রবিশ্লেষিত ভগ্নাংশ গণনা করা হয়। 20.6 নং সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে দেখা যায়, দ্বি-ক্রম হার-ধ্রুবক k_2-র যে মান পাওয়া যায় তাহা যথার্থই ধ্রুবক হইয়া থাকে; ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে, এই বিক্রিয়াটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া। মিথাইল অ্যাসিটেট ও ইথাইল

অ্যাসিটেট এস্টারের ক্ষেত্রে দুইটি বাস্তব পরীক্ষার ফলাফল নিম্নের তালিকায় প্রদর্শিত হইল।

ইথাইল অ্যাসিটেট			মিথাইল অ্যাসিটেট		
সময়, t (মিনিট)	আর্দ্র-বিশ্লেষিত ভগ্নাংশ, x	$k_2 = \frac{x}{t(1-x)}$	সময়, t (মিনিট)	আর্দ্র-বিশ্লেষিত ভগ্নাংশ, x	$k_2 = \frac{x}{t(1-x)}$
0	0.000		0	0.000	
5	0.245	0.0649	3	0.260	0.117
7	0.313	0.0651	5	0.366	0.115
9	0.367	0.0645	7	0.450	0.117
15	0.496	0.0650	10	0.536	0.115
20	0.566	0.0652	15	0.637	0.117
25	0.615	0.0642	21	0.712	0.118

(iii) **ছদ্ম Pseudo -এক-আণবিক বিক্রিয়া (ইক্ষুশর্করার অপবর্তন)ঃ** লঘু অ্যাসিড বা **ইনভারটেস্** নামক **এনজাইমের** উপস্থিতিতে ইক্ষুশর্করা নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুযায়ী গ্লুকোজ ও ফ্রুকটোজে আর্দ্র-বিশ্লেষিত হয় :

$$\underset{\text{(ইক্ষু শর্করা)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{(গ্লুকোজ)}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{(ফ্রুকটোজ)}}{C_6H_{12}O_6}$$

এই বিক্রিয়াটিকে আপাতদৃষ্টিতে দ্বি-আণবিক বলিয়া মনে হইলেও ইক্ষুশর্করার আপেক্ষিকে এই বিক্রিয়াটির ক্রম এক (1)। ইহার কারণ, বিক্রিয়াটিকে যদি জলীয় দ্রবণে নিষ্পন্ন করা হয় তাহা হইলে জলের গাঢ়ত্বের বস্তুতঃপক্ষে কোনরূপ পরিবর্তনই ঘটে না এবং এই কারণেই বিক্রিয়াটির গতিবেগ কেবলমাত্র ইক্ষুশর্করার গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক হইয়া থাকে। এই ধরণের বিক্রিয়াকে সাধারণতঃ **ছদ্ম-এক আণবিক বিক্রিয়া** (pseudo-unimolecular reaction) বলা হয়, যদিও উহাদের এক-ক্রম বিক্রিয়া বলাই অধিকতর যুক্তিসঙ্গত (৮৫৫ পৃষ্ঠার তালিকায় এই ধরণের বিক্রিয়ার অন্যান্য উদাহরণ দ্রষ্টব্য)।

উল্লিখিত বিক্রিয়াটিকে **ইক্ষুশর্করার অপবর্ত্তন** বলা হয়, কারণ বিক্রিয়াকালে দ্রবণটি আলোক-ঘূর্ণনের বিচারে **দক্ষিণাবর্তী** হইতে ক্রমে ক্রমে **বামাবর্তী** হইয়া পড়ে। রাসায়নিক গতিবিদ্যায় এই বিক্রিয়াটির গুরুত্ব এই কারণে যে, ইহাই প্রথম রাসায়নিক পরিবর্তন যাহার গতিবেগ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা পরিমাপ করা হইয়াছিল (বিজ্ঞানী উইলহেল্মি, 1850 খ্রীস্টাব্দে)। সাধারণতঃ পোলারিমিটার যন্ত্রে আলোক-আবর্তনের মাত্রা পরিমাপ করিয়া এই বিক্রিয়াটির অগ্রগতি অনুসরণ করা হয়। ধরা যাক, আলোক-আবর্তনের প্রাথমিক মান এবং বিক্রিয়া সম্পূর্ণ

হইবার পর উহার মান যথাক্রমে a_1 ও a_0, বিক্রিয়া আরম্ভ হইবার t সময় পর আলোক-আবর্তনের মান যদি a হয়, তাহা হইলে শর্করার প্রাথমিক মোট পরিমাণ 'a' আলোক-আবর্তনের মোট পরিবর্তন $(a_1 - a_0)$-এর সমানুপাতিক, এবং t সময় পরে অবশিষ্ট শর্করার পরিমাণ $(a - x)$ এই সময়ে আলোক-আবর্তনের পরিবর্তন অর্থাৎ $(a - a_0)$-র সমানুপাতিক হইবে। এক-ক্রম সমীকরণে $k_1 t = ln[a/(a - x)]$ (সমী: 20.1) এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a_1 - a_0}{a - a_1} \qquad (20.4)$$

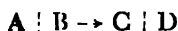
2.5 মোল হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের উপস্থিতিতে 0.44 মোলার ইক্ষুশর্করার আর্দ্র-বিশ্লেষণের ক্ষেত্রে একটি বাস্তব পরীক্ষার ফলাফল নিম্নলিখিত তালিকায় প্রদত্ত হইল। তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, k_1 এর মান মোটামুটিভাবে ধ্রুবক থাকে।

ইক্ষুশর্করার আর্দ্র-বিশ্লেষণ

t (ঘণ্টা)	a	k_1	t (ঘণ্টা)	a	k_1
0	57.90 (a_1)		15	28.90	0.0146
2	53.15	0.0146	35	6.75	0.0148
4	48.50	0.0149	52	2.05	0.0148
6	44.40	0.0147	85	11.25	0.0146
8	40.50	0.0147	সম্পূর্ণ	15.45 (a_0)	
					গড় 0.0147

দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার গাণিতিক রূপ (Mathematical Formulation of Second-Order Reaction) : যদি কোন বিক্রিয়াতে কেবলমাত্র দুইটি অণু (একই অথবা বিভিন্ন) অংশ গ্রহণ করে এবং বিক্রিয়ার হার যদি উহাদের প্রত্যেকটির গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক হয়, তাহা হইলে উহাকে দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া বলা হয়।

ধরা যাক, কোন একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার সমীকরণ নিম্নরূপ :

$$A + B \rightarrow C + D$$

A ও B-এর প্রাথমিক গাঢ়ত্ব যদি যথাক্রমে a ও b মোল হয়, এবং t সময়ে যদি A ও B-এর প্রত্যেকটির x মোল পরিমাণ বিয়োজিত হয়, তাহা হইলে A অথবা B যে হারে হ্রাস পাইতেছে (অর্থাৎ, C অথবা D যে হারে বৃদ্ধি পাইতেছে) তাহা নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$-\frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x) \qquad \ldots \quad (ক)$$

k_2 ধ্রুবকটিকে বলা হয় দ্বি-ক্রম আপেক্ষিক বিক্রিয়া-হার। এই সমীকরণটিকে আংশিক ভগ্নাংশ পদ্ধতি দ্বারা (method of partial fraction) সমাকলিত করিলে আমরা পাই :

$$k_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \ldots \quad (20.5)$$

A ও B-এর প্রাথমিক গাঢ়ত্ব যদি পরস্পর সমান হয় (অর্থাৎ, $a = b$, তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad (গ)$$

এই সমীকরণটিকে সমাকলিত করিলে আমরা পাই :

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{(a(a-x))} \quad \ldots \quad (20.6)$$

লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, t সময় পরে অবশিষ্ট গাঢ়ত্ব c যেহেতু $(a-x)$-এর সমান (অর্থাৎ, $a-x=c$), অতএব উল্লিখিত সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত ভাবেও লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{1}{c} = k_2 t + \frac{1}{a} \quad \ldots \quad (20.7)$$

এই সমীকরণ হইতে বুঝা যায় যে, সময়ের সঙ্গে $\frac{1}{c}$-এর মান সরলরৈখিক ভাবে বৃদ্ধি পায় এবং উহাদের পারস্পরিক লেখচিত্রের ঢাল $= k_2$।

k_2-র একক (Unit of k_2) : যেহেতু

$$k_2 = \frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{c^2} = \frac{\text{গাঢ়ত্ব}}{\text{সময়}} \cdot \frac{1}{(\text{গাঢ়ত্ব})^2} = \frac{1}{\text{সময়} \times \text{গাঢ়ত্ব}}$$

অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, k_2-র মাত্রা হইল (গাঢ়ত্ব × সময়)-এর অন্যোন্যক, অর্থাৎ প্রচলিত একক অনুযায়ী লিটার/(মোল × সেকেণ্ড)।

k_2-র ভৌত তাৎপর্য্য (Physical Significance of k_2) : (ক) অথবা (খ) সমীকরণে বিকারক পদার্থসমূহের গাঢ়ত্ব c-কে যদি একক ধরা হয়, অর্থাৎ $c=(a-x)=(b-x)=1$, তাহা হইলে আমরা পাই :

$$k_2 = \frac{dx}{dt} = \text{বিয়োজন-হার} \; (c=1)$$

অর্থাৎ, বিকারকসমূহের গাঢ়ত্ব একক হইলে বিয়োজন-হারের মান হইবে k_2। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, এক সেকেণ্ড সময়-বিস্তারের মধ্যে গাঢ়ত্বের মান

1 মোল/লিটার-এ স্থির অপরিবর্তিত রাখিলে এই এক সেকেণ্ড সময়ে যত মোল পরিমাণ পদার্থ বিয়োজিত হইবে তাহার মান k_2-এর সমান।

অর্ধ-বিয়োজনকাল (Half decomposition Period): 20.6 নং সমীকরণে $x = a/2$ বসাইলে সহজেই দেখা যায় যে, $T_{\frac{1}{2}} = 1/ak_2$, অর্থাৎ দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধ-বিয়োজনকাল প্রাথমিক গাঢ়ত্বের ব্যস্তানুপাতিক। সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, এক-ক্রম বিক্রিয়া ও দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার k-র একক ও অর্ধ-বিয়োজনকাল উভয়ই সম্পূর্ণ বিভিন্ন।

অর্ধ-বিয়োজনকাল

নাইট্রাস অক্সাইডের বিয়োজন		ফসফিনের বিয়োজন	
প্রাথমিক চাপ	অর্ধ বিয়োজন কাল (সেকেণ্ড)	প্রাথমিক চাপ	অর্ধ বিয়োজনকাল (সেকেণ্ড)
296	255	707	84
139	470	79	84
52.5	860	37.5	83

ফসফিনের এক-ক্রম বিয়োজন ($4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$) ও নাইট্রাস অক্সাইডের দ্বি-ক্রম বিয়োজনের ($2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$) ক্ষেত্রে বিভিন্ন প্রাথমিক চাপের জন্য অর্ধ-বিয়োজনকালের মান উল্লিখিত তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে। তালিকাটি হইতে স্পষ্টতঃ দেখা যাইতেছে যে, এক-আণবিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অর্ধ-বিয়োজনকালের মান সর্বদাই ধ্রুবক, কিন্তু দ্বি-আণবিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উহা প্রাথমিক গাঢ়ত্বের (অথবা চাপের) ব্যস্তানুপাতিক।

দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ: গ্যাসীয় অবস্থায় ও দ্রবণ মাধ্যমে দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার বহু উদাহরণ এ পর্যন্ত আবিষ্কৃত হইয়াছে। ইহাদের মধ্যে কোন কোন বিক্রিয়া দ্বি-আণবিক, অর্থাৎ উহাদের দ্বি-ক্রম, দ্বি-আণবিক সরল বিক্রিয়ারূপে গণ্য করা যাইতে পারে। এই ধরণের বিক্রিয়ার কয়েকটি উদাহরণ নিম্নে প্রদত্ত হইল।

বিক্রিয়াশ্রেণী	দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ	গতীয় বৈশিষ্ট্য	সক্রিয়করণ শক্তি কিলো-ক্যালরি/মোল
		দ্বি-ক্রম	
	গ্যাসীয় অবস্থায়:-	দ্বি-আণবিক	
(1) বিয়োজন	(ক) $2HI \rightarrow H_2 + I_2$	,,	44.0
	(খ) $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	,,	26.9
	(গ) $2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$	,,	23.6

(ii) প্রতিস্থাপন	(ক)	$H+D_2 \rightarrow HD+D$	,,	7.5
	(খ)	$Cl+H_2 \rightarrow HCl+H$	,,	5.5
(iii) দ্বি-অণু গঠন	(ক)	$CH_2=CH-CH=CH_2$ বিউটাডাইইন → দ্বি-অণু দ্রবণ মাধ্যম :	,,	25.5
(i) প্রতিস্থাপন	(ক)	$I^-+CH_3Br \rightarrow CH_3I+Br^-$	,,	18.2
	(খ)	$OH^-+CH_3I \rightarrow CH_3OH+I^-$	,,	22.2
(ii) সংযোগীকরণ	(গ)	$(C_2H_5)_3N+C_2H_5Br$ (C_6H_6 দ্রাবক) → Quaternary Salt	,,	
(iii) এস্টারের আর্দ্রবিশ্লেষণ	(ঘ)	$CH_3COOC_2H_5+OH^- \rightarrow CH_3COO^-+C_2H_5OH$	দ্বি-ক্রম	11.2

এস্টারের আর্দ্রবিশ্লেষণ দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার একটি বিশিষ্ট উদাহরণ ; বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা এই বিক্রিয়াটির গতিবেগ নির্ধারণপদ্ধতি ৪৫৮ পৃষ্ঠায় পূর্বেই আলোচিত হইয়াছে।

এক-ক্রম ও দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার তুলনা (Comparison of First and Second-Order Reaction) : এক-ক্রম ও দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার প্রধান প্রধান বৈশিষ্ট্যসমূহ নিম্নে তালিকাভুক্ত করা হইল।

	এক-ক্রম বিক্রিয়া	দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া
আপেক্ষিক বিক্রিয়ার হার k_1 ও k_2	$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$	$k_2 = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$
সময়ের সঙ্গে গাঢ়ত্ব, c-এর পরিবর্তন	t-এর সঙ্গে log c সরল-রৈখিকভাবে হ্রাস পায়	t-এর সঙ্গে $\frac{1}{c}$ সরলরৈখিকভাবে বৃদ্ধি পায়
k_1 ও k_2-র মাত্রা	(সময়$^{-1}$) গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না	(সময়$^{-1}$ গাঢ়ত্ব$^{-1}$) গাঢ়ত্বের এককের উপর নির্ভরশীল
অর্ধ-বিয়োজনকাল, $T_{\frac{1}{2}}$	গাঢ়ত্বের প্রাথমিক মানের উপর নির্ভর করে না	গাঢ়ত্বের প্রাথমিক মানের ব্যস্তানুপাতিক

ত্রি-ক্রম বিক্রিয়া (Third-Order Reactions) : যে ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ায় তিনটি বিভিন্ন ধরণের অণু অংশগ্রহণ করে, তাহার সমীকরণ নিম্নরূপ :

$$+\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x)$$

এই সমীকরণে a, b ও c হইল বিকারক তিনটির প্রাথমিক গাঢ়ত্ব, এবং t সময়ে উহাদের প্রত্যেকটির যত মোল পরিমাণ বিয়োজিত হয় তাহা হইল x। বিকারক

তিনটির প্রাথমিক গাঢ়ত্ব যদি সমান হয় (অর্থাৎ, $a=b=c$), তাহা হইলে আমরা পাই :

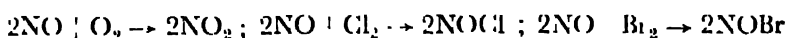
$$+\frac{dx}{dt}=k_3(a-x)^3$$

এই সমীকরণটিকে সমাকলিত করিলে পাওয়া যায় :

$$k_3=\frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}\right) \qquad \dots \qquad \dots \qquad (20.8)$$

গ্যাসীয় অবস্থায় ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার সুপরিচিত উদাহরণ হইল নাইট্রিক অক্সাইডের (NO) সহিত অক্সিজেন (O_2) বা ক্লোরিন (Cl_2) বা ব্রোমিনের (Br_2) বিক্রিয়া, অথবা মুক্ত পরমাণুর পুনর্মিলন ঘটিত কোন কোন বিক্রিয়া, যথা :

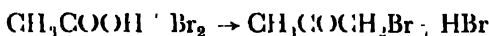
$$2NO+O_2\rightarrow 2NO_2\ ;\ 2NO+Cl_2\rightarrow 2NOCl\ ;\ 2NO+Br_2\rightarrow 2NOBr$$

$$Br+Br+M\rightarrow Br_2+M\ ;\ I+I+M\rightarrow I_2+M$$

শেষোক্ত ধরণের বিক্রিয়ায় পরমাণুসমূহের পুনর্মিলনকালে যে অত্যধিক পরিমাণ শক্তি উদ্ভূত হয় তাহা অপসারণের জন্য কোন 'তৃতীয় বস্তু' (third body) M-এর উপস্থিতি প্রয়োজন হইয়া থাকে। সাধারণতঃ প্রতি দশ ডিগ্রী তাপমাত্রা বৃদ্ধির জন্য বিক্রিয়ার গতিবেগ দুইগুণ হইতে তিনগুণ পর্যন্ত বৃদ্ধি পাইলেও '$NO+O_2\rightarrow NO_2$' ও '$Br+Br+M\rightarrow Br_2+M$' বিক্রিয়া দুইটির বৈশিষ্ট্য এই যে, উহাদের ক্ষেত্রে তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে বিক্রিয়ার গতিবেগ হ্রাসপ্রাপ্ত হয়।

স্ট্যানাস ক্লোরাইড ও ফেরিক ক্লোরাইড দ্রবণের পারস্পরিক জারণ-বিজারণ (Redox) বিক্রিয়াটি ($SnCl_2+2FeCl_3\rightarrow SnCl_4+2FeCl_2$) দ্রবণে ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ। বিক্রিয়াটি সম্ভবতঃ জটিল ধরণের, সুতরাং ইহাকে কোন ক্রমেই ত্রি-আণবিক বলা চলে না।

সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে, ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ নিতান্তই স্বল্প এবং বস্তুতঃপক্ষে উল্লিখিত বিক্রিয়াগুলি ত্রি-ক্রম হইলেও প্রকৃত ত্রি-আণবিক কিনা সে সম্পর্কে অনেক রসায়নবিদই সন্দেহ প্রকাশ করেন। ইহার কারণ, তিন বা ততোধিক অণুর একই সঙ্গে পারস্পরিক সংঘর্ষে লিপ্ত হইবার সম্ভাবনা এতই কম যে প্রকৃত ত্রি-আণবিক বিক্রিয়ার সম্ভাব্যতা নিতান্তই নগণ্য। আধুনিক মতবাদ এই যে, কোন বিক্রিয়া যতই জটিল প্রকৃতির হউক না কেন উহা প্রকৃতপক্ষে বিভিন্ন গতিবেগ-বিশিষ্ট কয়েকটি মৌলিক (পৃঃ ৪৬৪) দ্বি-আণবিক ও এক-আণবিক বিক্রিয়ার মোট সমষ্টি মাত্র।

শূন্য-ক্রম ও ভগ্নাংশিক-ক্রম বিক্রিয়া (Zero-Order and Fractional Order Reactions) : কোন বিক্রিয়ার গতিবেগ গাঢ়ত্বের শূন্য ঘাতের সমানুপাতিক হইলে, অর্থাৎ বিক্রিয়া-হার ধ্রুবক (dc/dt = ধ্রুবক) ও গাঢ়ত্ব-নিরপেক্ষ হইলে উহাকে শূন্য-ক্রম বিক্রিয়া বলা হয়। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এই ধরণের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে t-এর আপেক্ষিকে c-কে বিন্দুপাত করিলে সরলরৈখিক লেখ পাওয়া যাইবে। নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে অ্যাসিটোনের সহিত ব্রোমিনের সংযোগ বিক্রিয়াটি,

$$CH_3COCH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3COCH_2Br + HBr$$

ব্রোমিনের আপেক্ষিকে শূন্য-ক্রম, কারণ ব্রোমিনের গাঢ়ত্ব মোটামুটি যথেষ্ট পরিবর্তিত করিলেও উহা দ্বারা বিক্রিয়াটির গতিবেগ বিশেষ প্রভাবিত হয় না।

যে-কোন বিক্রিয়ার ক্রম যে শূন্য অথবা কোন পূর্ণসংখ্যা হইতে হইবে তাহা নহে, এমন অনেক বিক্রিয়া লক্ষ্য করা গিয়াছে যাহাদের ক্রম ভগ্নাংশিক। এই ধরণের ভগ্নাংশিক-ক্রম বিক্রিয়ার অতি সুপরিচিত ও তাত্ত্বিক বিচারে অতি গুরুত্বপূর্ণ একটি উদাহরণ হইল অর্থো-হাইড্রোজেনের প্যারা-হাইড্রোজেনে রূপান্তর; পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, এই বিক্রিয়াটির ক্রম $\frac{3}{2}$। ভগ্নাংশিক-ক্রম বিক্রিয়াসমূহ সাধারণতঃ পরমাণু বা মুক্ত-মূলকের মাধ্যমে সংঘটিত হয়।

বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয় পদ্ধতি (Determination of the Order of a Reaction) : বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয়ের বহু বিভিন্ন পদ্ধতি আছে; যথা :

(ক) **সমীকরণ প্রয়োগমূলক পদ্ধতি** (Application of the Formula): এই পদ্ধতিতে পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদিকে বিভিন্ন ধরণের বিক্রিয়ার সমীকরণে প্রয়োগ করা হয় এবং কোন সমীকরণটির ব্যবহারে আপেক্ষিক বিক্রিয়া-হার, k-র ধ্রুবক মান পাওয়া যায় তাহা লক্ষ্য করা হয়। এই পদ্ধতিটির ব্যবহারিক প্রয়োগ কিছুটা ক্লান্তিকর এবং কোন কোন বিক্রিয়া এমন জটিল প্রকৃতির হইয়া থাকে যে পূর্বে উল্লিখিত সরল সমীকরণগুলির কোনটির সাহায্যেই k-র ধ্রুবক মান পাওয়া যায় না।

(খ) **লেখচিত্র-ভিত্তিক পদ্ধতি** (Method of Graphing) : এই পদ্ধতিতে পূর্বে প্রতিপন্ন নিম্নলিখিত তথ্যাদির সাহায্য লওয়া হয় :

(1) এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, t-এর মান বৃদ্ধির সঙ্গে $\log c$-এর মান সরলরৈখিকভাবে হ্রাস পায় (অর্থাৎ, t-এর আপেক্ষিকে $\log c$-কে বিন্দুপাত করিলে সরলরৈখিক লেখচিত্র পাওয়া যায় যাহার ঢালের মান ঋণাত্মক ($-2.303/k_1$)

(ii) দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, t-এর মান বৃদ্ধির সঙ্গে $1/c$-এর মান সরলরৈখিকভাবে বৃদ্ধি পায় এবং উহাদের পারস্পরিক লেখচিত্রের ঢাল $= k_2$।

(iii) ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, t ও $1/c^2$-এর পারস্পরিক লেখচিত্রটি সরলরৈখিক প্রকৃতির হইয়া থাকে এবং উহার ঢাল $= 2k_3$।

(গ) **সম-ভগ্নাংশিক পদ্ধতি** (Method of Equifractional Parts) : এই পদ্ধতিতে বিভিন্ন প্রাথমিক গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে মোট বিক্রিয়ার কোন নির্দিষ্ট ভগ্নাংশ, ধরা যাক, অর্ধাংশ নিষ্পন্ন হইবার জন্য প্রয়োজনীয় সময় পরিমাপ করা হয়। এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এই 'অর্ধ-বিয়োজনকাল' ধ্রুবক হইবে, দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উহা প্রাথমিক গাঢ়ত্বের ব্যস্তানুপাতিক হইবে, ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উহা প্রাথমিক গাঢ়ত্বের বর্গের ব্যস্তানুপাতিক হইবে, ইত্যাদি।

(ঘ) **বিচ্ছিন্নকরণ পদ্ধতি** (Method of Isolation) : এই পদ্ধতিতে কোন একটি বিকারকের গাঢ়ত্ব ক্রমান্বয়ে পরিবর্তন করিয়া বিক্রিয়া-হারের উপর উহার প্রভাব লক্ষ্য করা হয় এবং এইরূপ পরীক্ষাকালে অন্যান্য বিকারকসমূহকে এত অধিক গাঢ়ত্ববিশিষ্ট অবস্থায় রাখা হয় যাহাতে বিক্রিয়াকালে উহাদের গাঢ়ত্বের বিশেষ কোন পরিবর্তন না ঘটে। উদাহরণস্বরূপ, $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$ বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, অত্যধিক পরিমাণ ফেরিক ক্লোরাইডের উপস্থিতিতে এই বিক্রিয়াটির গতিবেগ স্ট্যানাস ক্লোরাইডের গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক এবং অতিরিক্ত পরিমাণ স্ট্যানাস ক্লোরাইডের উপস্থিতিতে বিক্রিয়া-হার ফেরিক ক্লোরাইডের গাঢ়ত্বের বর্গের সমানুপাতিক হইয়া থাকে। সুতরাং এই বিক্রিয়াটি ত্রি-ক্রম বিক্রিয়া। এই পদ্ধতিটির ব্যবহার ইদানীং বহুলাংশে হ্রাস পাইয়াছে, কারণ পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে অন্যান্য পদার্থ, বিশেষতঃ তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের অত্যধিক গাঢ়ত্বের উপস্থিতিতে বিক্রিয়া-হারের পরিবর্তন স্বাভাবিক অবস্থায় অনুরূপ পরিবর্তন হইতে যথেষ্ট ভিন্ন হইতে পারে।

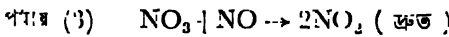
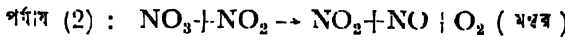
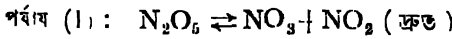
বিক্রিয়া নিষ্পন্ন হইবার অন্তর্ধাপ (Mechanism of Reactions) : রাসায়নিক দৃষ্টিভঙ্গী হইতে যে-সকল বিক্রিয়াকে অত্যন্ত সরল বলিয়া মনে হয় তাহাদের অনেকের ক্ষেত্রেই দেখা যায়, রাসায়নিক সমীকরণটি যদিও এক-পর্য্যায়, বিক্রিয়াটি প্রকৃতপক্ষে এক-পর্য্যায়ী পথে নিষ্পন্ন হয় না। অর্থাৎ এরূপ বিক্রিয়া জটিল বিক্রিয়া শ্রেণীভুক্ত এবং ইহারা একের অধিক পর্য্যায়ক্রমিক ধাপে নিষ্পন্ন হয়। প্রত্যেক ধাপকে মৌলিক বিক্রিয়া বলা হয় ও ধাপ সমষ্টিকে স্বরূপ বা অন্তর্ধাপ (mechanism) বলা হয়। কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার অন্তর্ধাপ (mechanism)

নির্ণয় করাই রাসায়নিক গতিবিদ্যার মূল উদ্দেশ্য। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, বিক্রিয়াটির হার পর্যায়ক্রমিক অন্তর্বর্তী বিক্রিয়াগুলির মধ্যে যে বিক্রিয়াটি মন্থরতম তাহার উপর নির্ভর করে। নিম্নে কয়েকটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল।

(i) N_2O_5-এর বিয়োজন: দীর্ঘকাল যাবৎ রসায়নবিদগণের ভ্রান্ত ধারণা ছিল যে, এই বিক্রিয়াটি এক-ক্রম এক-আণবিক বিক্রিয়া, অর্থাৎ মৌলিক বিক্রিয়া। কিন্তু ইদানীং প্রমাণ করা গিয়াছে যে, এই বিক্রিয়াটি প্রকৃতপক্ষে জটিল, অর্থাৎ একাধিক পর্যায়ক্রমিক বিক্রিয়ার মোট সমষ্টি, যথা—

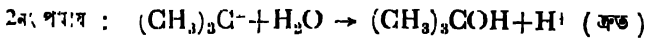
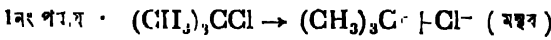
পর্যায় (1): $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_3 + NO_2$ (দ্রুত)

পর্যায় (2): $NO_3 + NO_2 \rightarrow NO_2 + NO + O_2$ (মন্থর)

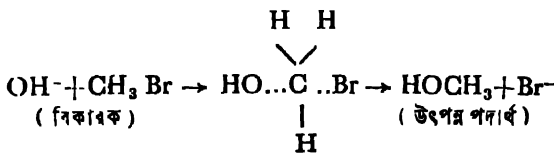
পর্যায় (3) $NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$ (দ্রুত)

গতীয় বিচারে দেখা যায় যে, মোট বিক্রিয়াটি N_2O_5-এর আপেক্ষিকে এক-ক্রম। N_2O_5-এর এইরূপ পর্যায়ক্রমিক বিয়োজনক্রিয়া অন্যান্য পরীক্ষামূলক তথ্যাদির সহিতও সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ (যথা, চাপ পরিবর্তনের প্রভাব, NO যুক্ত করিবার প্রভাব, ইত্যাদি)।

(ii) টারশিয়ারী বিউটাইল ক্লোরাইডের আর্দ্রবিশ্লেষণ: সামগ্রিক বিক্রিয়াটি $[(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^-)$ নিম্নলিখিত দুইটি পর্যায়ের সমষ্টি; ইহাদের মধ্যে 1নং পর্যায়টি মন্থরগতি বলিয়া মোট বিক্রিয়াটির হার উহা দ্বারা স্থিরীকৃত হয় এবং উল্লিখিত আর্দ্রবিশ্লেষণ ক্রিয়াটি গতীয় বিচারে এক-ক্রম হইবার ইহাই মূল কারণ।

1নং পর্যায়: $(CH_3)_3CCl \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$ (মন্থর)

2নং পর্যায়: $(CH_3)_3C^+ + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H^+$ (দ্রুত)

(iii) দ্বি-ক্রম প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া: S_N2 বিক্রিয়া নামে পরিচিত এই ধরণের বিক্রিয়া প্রকৃতপক্ষে মৌলিক বিক্রিয়া যাহা কোন সুনির্দিষ্ট অন্তর্বর্তী অস্থায়ী জটিল যৌগের (transition complex) মাধ্যমে একটিমাত্র পর্যায়ে নিষ্পন্ন হয়। মিথাইল ব্রোমাইডের আর্দ্র-বিশ্লেষণ এই ধরণের বিক্রিয়ার একটি প্রকৃষ্ট উদাহরণ:

$$OH^- + CH_3Br \rightarrow HO\ldots\overset{H\ \ H}{\overset{\diagdown\diagup}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}}\ldots Br \rightarrow HOCH_3 + Br^-$$

(বিকারক) (উৎপন্ন পদার্থ)

(অন্তর্বর্তী জটিল-যৌগ)

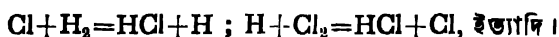
(iv) রাসায়নিক গতিবিদ্যা সংক্রান্ত গবেষণার ভিত্তিতে ইদানীংকালে প্রমাণিত হইয়াছে যে,

$HNO_3-H_2SO_4$ মিশ্রণ দ্বারা বেঞ্জিন ও অন্যান্য অনুরূপ যৌগের নাইট্রেশন বিক্রিয়ায় নাইট্রোনিয়াম আয়ন, NO_2^+-এর ভূমিকাই সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ :

$$2H_2SO_4+HNO_3 \rightleftharpoons 2HSO_4^-+H_3O^++NO_2^+$$

$$C_6H_6+NO_2^+ \rightarrow C_6H_6NO_2^+ \rightarrow C_6H_5NO_2+H^+$$

শৃঙ্খল-বিক্রিয়া (Chain Reactions) : যে সকল বিক্রিয়া একাধিক পর্যায়ক্রমিক স্ব-নির্ভর প্রক্রিয়ার মোট সমষ্টি তাহাদের শৃঙ্খল-বিক্রিয়া বলা হয়। হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের রাসায়নিক সংযোগ ইহার প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত।

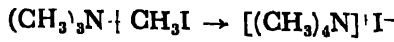
$$Cl+H_2=HCl+H\ ;\ H+Cl_2=HCl+Cl,$$ ইত্যাদি।

অতিকায় পলিমার অণু গঠন (polymerisation) ও বিস্ফোরণ (explosion) শৃঙ্খল-বিক্রিয়ার উদাহরণ ; শেষোক্ত বিক্রিয়াটি প্রশাখা-যুক্ত শৃঙ্খল-গঠন প্রক্রিয়ায় নিষ্পন্ন হয়।

জটিল বিক্রিয়া (Complex Reactions) : উপরে বিভিন্ন ধরণের যে-সকল বিক্রিয়া সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে অধিকাংশ বাস্তব বিক্রিয়াই প্রকৃতপক্ষে ঠিক সেইভাবে ঘটে না ; নিম্নলিখিত বিভিন্ন কারণে জটিলতার উদ্ভব হয় :—(i) বিপরীতমুখী বিক্রিয়া, (ii) ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়া (consecutive reactions). (iii) পার্শ্ব-বিক্রিয়া, এবং, (iv) আবেশ-কাল (period of induction).

আবেশ-কাল (Period of Induction) : কোন কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে লক্ষ্য করা যায়, বিকারকসমূহকে উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থায় একত্রিত করা হইলেও বিক্রিয়াটি সঙ্গে-সঙ্গেই আরম্ভ হয় না। প্রারম্ভিক অবস্থায় কিছু সময়ের জন্য বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ অচল অবস্থায় থাকে বলিয়া মনে হয় এবং এই সময়ের পর বিক্রিয়াটি স্বাভাবিক গতিবেগে অগ্রসর হয়। প্রাথমিক অবস্থায় যে স্বল্প সময়ের পর কোন বিক্রিয়া শুরু হয় তাহাকে আবেশ-কাল বলে। সকল বিক্রিয়াতে আবেশ-কাল প্রয়োজন হয় না ; কোন কোন বিক্রিয়াতেই কেবল আবেশ-কালের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়। সূর্যালোকের উপস্থিতিতে হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের পারস্পরিক সংযোগে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড গঠনকালে আবেশ-কালের অস্তিত্ব সর্বপ্রথম লক্ষ্য করা গিয়াছিল। সাধারণতঃ আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া ও অতিকায় পলিমার অণু গঠন সংক্রান্ত বিক্রিয়াদিতে প্রায়শঃই আবেশ-কাল প্রয়োজন হইয়া থাকে। বিকারক মিশ্রণে অবিশুদ্ধিরূপে কোন ঋণাত্মক অনুঘটকের উপস্থিতি দূরীভূত করিবার জন্য, অথবা কোন অন্তর্বর্তী সক্রিয় জটিল যৌগ ধীরে ধীরে গঠন করিবার জন্যই আবেশ-কালের প্রয়োজন।

বিক্রিয়ার গতিবেগের উপর দ্রাবকের প্রভাব (Influence of Solvents on Reaction Speed) : 1887 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী মেনশুটকিন (Menschutkin) বহু বিভিন্ন দ্রাবকে ট্রাইমিথাইলঅ্যামিন ও মিথাইল আয়োডাইডের পারস্পরিক

বিক্রিয়ায় কোয়াটারনারী অ্যামোনিয়াম আয়োডাইড উৎপাদনের বিভিন্ন গতীয় বৈশিষ্ট্য সম্পর্কে গবেষণা করেন :

$$(CH_3)_3N + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_4N]^+I^-$$

তিনি লক্ষ্য করেন যে, দ্রাবকভেদে বিক্রিয়ার গতিবেগকে সহস্র গুণেরও অধিক বৃদ্ধি বা হ্রাস করা সম্ভব (তালিকা দ্রষ্টব্য)। কেবলমাত্র দ্রাবক পরিবর্তন করিয়া বিক্রিয়া-হারের যে যথেষ্ট মাত্রায় পরিবর্তন সম্ভব তাহা বিভিন্ন দ্রাবকে ইথাইল অ্যালকোহল ও অ্যাসেটিক অ্যানহাইড্রাইডের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রাপ্ত নিম্নলিখিত তথ্যাদি (তালিকা দ্রষ্টব্য) হইতেও সহজেই বুঝা যায়।

দ্রাবক	100°C তাপমাত্রায় ট্রাই-ইথাইলঅ্যামিন ও ইথাইল আয়োডাইডের বিক্রিয়া k_2	50°C তাপমাত্রায় অ্যাসেটিক অ্যানহাইড্রাইড ও ইথাইল অ্যালকোহলের বিক্রিয়া ; k_2
হেক্সেন	0·0119	0·00018
বেঞ্জিন	0·0046	0·0058
ক্লোরোবেঞ্জিন	0·0053	0·023
অ্যানিসোল	0·0029	0·043
বেঞ্জাইল অ্যালকোহল		0·133

দ্রাবক পরিবর্তনে বিক্রিয়া-হার কেন পরিবর্তন হয় তাহা অদ্যাপি সন্তোষজনক ভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হয় নাই। কোন কোন বিজ্ঞানীর মতে বিক্রিয়ার গতিবেগ নিয়ন্ত্রণে দ্রাবকের তড়িৎ-মাধ্যম ধ্রুবক (Dielectric Constant)-এর কার্যকরী ভূমিকা রহিয়াছে। অবশ্য এই ধরণের কোন সরল তত্ত্ব বিশেষ গ্রহণযোগ্য নহে, কারণ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, N_2O_5-এর বিয়োজনক্রিয়ার গতিবেগ দ্রাবক পরিবর্তনের উপর বিশেষ নির্ভর করে না এবং উহা গ্যাসীয় অবস্থায় N_2O_5-এর বিয়োজন-হারের প্রায় সমান।

বিক্রিয়া-হারের উপর তাপমাত্রার প্রভাব : সক্রিয়করণ-শক্তি (Effect of Temperature on Reaction Speed : Energy of Activation) :

তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে বস্তুতঃপক্ষে প্রায় সকল বিক্রিয়ারই গতিবেগ বৃদ্ধি পায়। বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে গতিবেগ বৃদ্ধির হার অবশ্য বিভিন্ন, কিন্তু সাধারণভাবে 10°C তাপমাত্রা বৃদ্ধির জন্য বিক্রিয়া-হার দ্বিগুণ হইতে তিনগুণ পর্যন্ত, এমন কি অনেক ক্ষেত্রে আরও বেশী মাত্রায় বৃদ্ধি পায়।

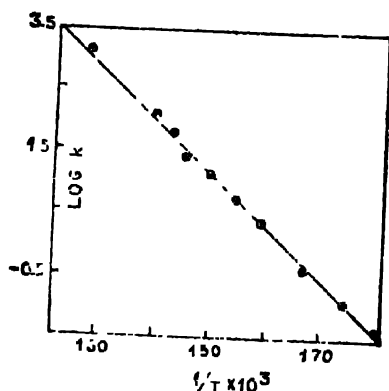
লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, আরহেনিয়াস সমীকরণ নামে পরিচিত নিম্নলিখিত

সমীকরণটি বিক্রিয়া-হারের উপর তাপমাত্রার প্রভাব বহু ক্ষেত্রেই সঠিকভাবে প্রকাশ করে। আরহেনিয়াস সমীকরণটি নিম্নরূপ :

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \ldots \quad \ldots \quad (20.9)$$

$$\text{অর্থাৎ, } \log_e k = \log_e A - \frac{E}{RT} \quad \ldots \quad \ldots \quad (20.10)$$

এই সমীকরণে k হইল T চরম তাপমাত্রায় কোন বিক্রিয়ার গতিবেগ-ধ্রুবক এবং A ও E দুইটি ধ্রুবক রাশি ; A ধ্রুবকটিকে বলা হয় কম্পাংক গুণক (frequency factor) এবং E ধ্রুবকটিকে বলা হয় বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ-শক্তি। তাপমাত্রার সহিত সাম্যধ্রুবকের পরিবর্তন-নির্দেশক সমীকরণের (14.20 নং সমীকরণ) সহিত উল্লিখিত সমীকরণটির অপ্রাতসাদৃশ্য লক্ষণীয়।

উল্লিখিত সমীকরণটি হইতে বুঝা যায় যে, যে-কোন বিক্রিয়ার log k-এর মানকে 1/T-এর আপেক্ষিকে বিন্দুপাত করিলে একটি সরলরৈখিক লেখচিত্র পাওয়া যাইবে এবং উহার ঢাল হইবে —E/2.303 R (103 নং চিত্র)। অধিকাংশ ক্ষেত্রেই ইহা বাস্তব তথ্যাদির সহিত সঙ্গতিপূর্ণ বলিয়া লক্ষ্য করা গিয়াছে। উল্লিখিত সমীকরণটি হইতে উপরন্তু ইহাও বুঝা যায় যে, অন্যান্য বিষয়সমূহ পরস্পর অভিন্ন হইলে যে বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ-শক্তি (E) অধিক তাহার গতিবেগ অপেক্ষাকৃত মন্থর, কিন্তু তাপমাত্রা-গুণাংকের মান অপেক্ষাকৃত বেশী। প্রতি মোল গ্যাসের গড় শক্তি অপেক্ষা যে পরিমাণ অধিক শক্তি থাকিলে অণুগুলি বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করিবার উপযুক্ত হয় তাহাই সক্রিয়করণ-শক্তি (পরবর্তী অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)। যে সকল বিক্রিয়াতে প্রাইমারী যোজ্যতা-বন্ধন বিভাজিত বা গঠিত হয় তাহাদের ক্ষেত্রে সক্রিয়করণ-শক্তির মান সাধারণতঃ মোল প্রতি 20,000 হইতে 60,000 ক্যালরি হইয়া থাকে।

[ঢাল E-এর সমানুপাতিক]
Fig. 103 — 1/T—এর বিপরীতে log k-এর রেখাপাত (N_2O_5 বিশ্লেষণ)

বিক্রিয়া-হারের তত্ত্ব
(Theory of Reaction Rate)

প্রাথমিক আলোচনা (Preliminary Considerations) : যে-কোন বিক্রিয়ার A ও E-র মান (209 নং সমীকরণ) গণনা দ্বারা তাত্ত্বিকভাবে নির্ধারণ করাই বিক্রিয়া-হার সংক্রান্ত যে-কোন তত্ত্বের মূল উদ্দেশ্য। এ পর্যন্ত যে-সকল তত্ত্ব উদ্ভাবিত হইয়াছে তাহার কোনটি দ্বারাই এই উদ্দেশ্য পুরাপুরি সিদ্ধ হয় না। A ও E-র পরীক্ষালব্ধ মান ব্যাখ্যা করিবার জন্য সাধারণত: দুই ধরণের তাত্ত্বিক পদ্ধতির আশ্রয় লওয়া হয়। প্রথম তত্ত্বটি সংঘর্ষ তত্ত্ব (Collision theory) নামে পরিচিত এবং উহার মূল ভিত্তি হইল গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব; দ্বিতীয় তত্ত্বটিকে বলা হয় পরম বিক্রিয়া-হার তত্ত্ব বা অন্তর্বর্তী জটিল অবস্থা তত্ত্ব (Theory of absolute reaction rate or Transition state theory) এবং এই দুইটি কোয়ান্টাম বলবিদ্যার উপর ভিত্তিস্থাপিত। নিম্নে এই তত্ত্ব দুইটি অতি সংক্ষেপে আলোচনা করা হইয়াছে।

এই সূত্রে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, বিক্রিয়া-হারের সহিত বিক্রিয়া-তাপ বা সাম্যাবস্থার অবস্থান, অর্থাৎ সংশ্লিষ্ট মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের কোনরূপ সম্পর্ক নাই। ইহার প্রমাণ এই যে, আলোক-সক্রিয় (dextro-or laevo-rotatary) বিভিন্ন জৈব যৌগের রেসমিক (racemic) মিশ্রণে পরিণত হওয়ার হারের মধ্যে যথেষ্ট পার্থক্য থাকিলেও উহাদের সকলের ক্ষেত্রেই বিক্রিয়া-তাপ ও মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন বস্তুতঃপক্ষে শূন্য, কারণ এইরূপ বিক্রিয়ায় দক্ষিণাবর্তী ও বামাবর্তী সমাবয়বী রূপদ্বয়ের সম-আণবিক মিশ্রণ উৎপন্ন হয় (অর্থাৎ, $K=1$; $\therefore -\Delta G=RT\ ln\ K=0$)। সুতরাং, বিক্রিয়া-হার ব্যাখ্যায় তাপগতীয় পদ্ধতির ফলপ্রসূ হইবার সম্ভাবনা খুবই কম।

বিক্রিয়া-হারের সংঘর্ষ তত্ত্ব (The Collision Theory of Reaction Rate) : ধরা যাক, কোন একটি গ্যাস কোন পরিমাপযোগ্য হারে বিয়োজিত হইতেছে এবং বিক্রিয়াটি দ্বি-আণবিক। সুতরাং ইহা মনে করা স্বাভাবিক যে দুইটি অণুর সংঘর্ষের ফলেই বিয়োজন ঘটিতেছে। কিন্তু এরূপ ধারণার একটি অসুবিধা আছে। গ্যাসের গতীয় তত্ত্বের ভিত্তিতে যদি প্রতি সেকেণ্ডে গ্যাসীয় অণুসমূহের পারস্পরিক সংঘর্ষের সংখ্যা এবং প্রতি সেকেণ্ডে বিয়োজিত অণুর সংখ্যা গণনা করা হয় তাহা হইলে দেখা যাইবে যে প্রথমোক্ত সংখ্যাটি শেষোক্ত সংখ্যা অপেক্ষা বহুগুণ বেশী। ইহা হইতে বুঝা যায় যে, কোন গ্যাসের অণুসমূহের মধ্যে সকল পারস্পরিক সংঘর্ষই রাসায়নিক বিক্রিয়ার সূত্রপাত করে না, মোট সংঘর্ষের মাত্র সামান্য একটি ভগ্নাংশ বিক্রিয়া ঘটাইতে কার্যকরী হইয়া থাকে। সুতরাং, যে-কোন আণবিক সংঘর্ষের ফলেই রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে না; রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিতে হইলে ইহা ব্যতীত নিশ্চয়ই অপর কোন শর্ত প্রতিপালিত হওয়া প্রয়োজন।

"এই শর্তটি কি ?"—গ্যাসের গতীয় তত্ত্বে এই প্রশ্নের উত্তর নিহিত আছে। যে-কোন গ্যাসে সকল অণুগুলিই রাসায়নিক বিচারে পরস্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন হইলেও

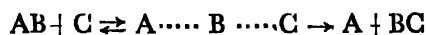
ভৌত ধর্মের বিচারে উহাদের মধ্যে যথেষ্ট পার্থক্য বর্তমান। গতিবেগের বন্টন সংক্রান্ত ম্যাক্সওয়েল (পৃঃ ২১) সূত্র হইতে দেখা যায় যে, গ্যাসীয় অণুসমূহের মধ্যে গতিবেগের যথেষ্ট পার্থক্য থাকে; সুতরাং সকল অণুর গতিশক্তি সমান নহে। যে-সকল অণুর গতিশক্তি কোন নির্দিষ্ট নিম্নতম মান অপেক্ষা বেশী কেবলমাত্র তাহাদের মধ্যে পারস্পরিক সংঘর্ষের ফলেই রাসায়নিক বিক্রিয়ার সূত্রপাত হয়। অণুর রাসায়নিক পরিবর্তন ঘটাইতে হইলে প্রতি মোল গ্যাসের জন্য ন্যূনতম এই যে পরিমাণ শক্তি প্রয়োজন, তাহাকে বলা হয় বিক্রিয়াটির **সক্রিয়করণ শক্তি**, E এবং যে-সকল অণুর শক্তি ইহা অপেক্ষা অধিক তাহাদের বলা হয় **সক্রিয় অণু**। কেবলমাত্র সক্রিয় অণুসমূহের মধ্যে পারস্পরিক সংঘর্ষের ফলেই রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিয়া থাকে।

গতীয় তত্ত্ব হইতে প্রমাণ করা যায় যে, কোন গ্যাসের মোট আণবিক সংঘর্ষের যে ভগ্নাংশ E অপেক্ষা অধিক শক্তিসম্পন্ন সক্রিয় অণুসমূহের মধ্যে ঘটে তাহা exp (—E/RT)-র সমান। একক গাঢ়ত্ববিশিষ্ট কোন গ্যাসের আণবিক সংঘর্ষের মোট সংখ্যা যদি A হয়, তাহা হইলে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, প্রতি সেকেণ্ডে বিয়োজিত অণু-সংখ্যা (যাহা k-র সমান) হইবে—

$$k = A e^{E/RT}$$

এই সমীকরণে A ও E যথাক্রমে **কম্পাংক গুণক** ও **সক্রিয়করণ-শক্তি**। এই-ভাবে সংঘর্ষ তত্ত্বের সাহায্যে বিক্রিয়া-হারের সাধারণ সমীকরণটি (209 নং সমীকরণ) প্রতিপন্ন করা যায়। উপরের যুক্তি অবশ্য দ্বি-আণবিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য, কারণ সংঘর্ষ একটি দ্বি-আণবিক ক্রিয়া। এক-আণবিক ক্ষেত্রে এই তত্ত্বের পরিবর্তন প্রয়োজন। তাহা আমরা এই প্রাথমিক পুস্তকে আলোচনা করিব না।

অন্তর্বর্তী অবস্থা তত্ত্ব (Transition State Theory) : ধরা যাক, বিক্রিয়াটি হইল $AB + C \rightarrow A + BC$। এই তত্ত্বের মূল বক্তব্য হইল, AB ও C বিকারক দুইটি প্রথমে একটি অন্তর্বর্তী চরম-অস্থায়ী জটিল-যৌগ (Transition Complex) A..B..C গঠন করে যাহা অতঃপর বিয়োজিত হইয়া A ও BC উৎপন্ন করে :

$$AB + C \rightleftharpoons A\cdots B\cdots C \rightarrow A + BC$$

(বিকারক) (অন্তর্বর্তী জটিল যৌগ) (উৎপন্ন পদার্থ)

অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, C পরমাণুটি B-এর এত সন্নিকটে আসিতে বাধ্য হয় যে B পরমাণুটি কোন্ পরমাণুর সহিত যুক্ত তাহা সুনির্দিষ্টভাবে বলা যায় না। এইরূপ যে অবস্থায় B পরমাণুটি একই সঙ্গে A ও C উভয়ের সহিতই

যুক্ত থাকে (অবশ্য পূর্বাপেক্ষা কিছুটা কম সুদৃঢ়ভাবে) তাহাকে বলা হয় অন্তর্বর্তী অবস্থা অথবা সক্রিয় জটিল যৌগ। এইরূপ অন্তর্বর্তী অবস্থা সৃষ্টি করিবার জন্য C-কে B-এর যথেষ্ট সন্নিকটে আনিতে যে শক্তি প্রয়োজন তাহাই বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ শক্তি। অন্তর্বর্তী জটিল যৌগ গঠনের ফলে সিস্টেমের শক্তির পরিবর্তন 104 নং চিত্রে লৈখিক পদ্ধতিতে দেখানো হইয়াছে। বিকারকসমূহ প্রথমে পরাবর্ত্য ভাবে অপেক্ষাকৃত অধিক শক্তিসম্পন্ন

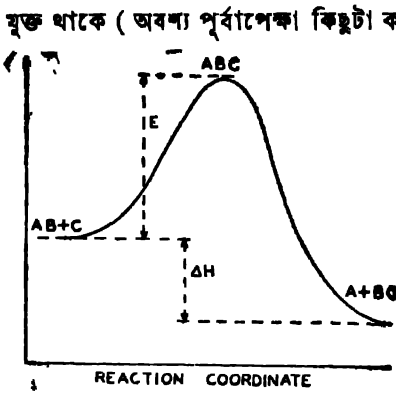



Fig 104—তাপ উদ্গারী বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ-শক্তির পাশ্বলেখ।

অন্তর্বর্তী ABC (মধ্যবর্তী সক্রিয় জটিল যৌগ) অবস্থায় উন্নীত হইয়া অতঃপর নিম্নতর স্বাভাবিক শক্তির উৎপন্ন পদার্থে পরিণত হয়। যেহেতু AB+C⇄ A · B · C একটি পরাবর্ত্য গতীয় সাম্যাবস্থা (পৃঃ ৩০১) সেহেতু সক্রিয় জটিল যৌগটি মোট (net) যে হারে গঠিত হইবে মোট বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ মান তাহার সমান হইবে।

একটি স্থূল ভৌত তুলনার সাহায্যে সক্রিয়করণ শক্তির ধারণা অপেক্ষাকৃত সহজে বুঝা যাইতে পারে। একটি বলকে এক উপত্যকা হইতে অপর কোন উপত্যকায় স্থানান্তরিত করিতে হইলে উপত্যকাদ্বয় যে পর্বতশৃঙ্গ দ্বারা পরস্পর হইতে বিচ্ছিন্ন, বলটিকে প্রথমে তাহার শীর্ষে তুলিতে হইবে। উপত্যকা দুইটির তলের পার্থক্য বিক্রিয়া-তাপের সহিত তুলনীয় এবং উপত্যকা ও বিভেদকারী পর্বত শীর্ষের তলের পার্থক্যকে সক্রিয়করণ শক্তির সহিত তুলনা করা যাইতে পারে। $H_2+I_2 \rightarrow 2HI$ বিক্রিয়ার এইরূপ ব্যাখ্যা 104 ও 105 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে।

এই চিত্র (Fig. 105) হইতে লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, অন্তর্বর্তী অবস্থায়

Fig. 105—অন্তর্বর্তী অবস্থা তত্ত্ব। (মধ্যবর্তী অবস্থারূপে সক্রিয় জটিল যৌগ)

সকল পরমাণু জোড়ার আন্তঃ-পারমাণবিক দূরত্ব পূর্বাপেক্ষা বৃদ্ধি পায়, কারণ অন্তর্বর্তী জটিল যৌগের পরমাণুগুলির পারস্পরিক বন্ধন অপেক্ষাকৃত শিথিল।

কোয়ান্টাম বলবিদ্যার সাহায্যে এই তত্ত্বের গাণিতিক বিশ্লেষণ করিলে 20.9নং সমীকরণের অনুরূপ একটি সমীকরণ পাওয়া যায়। ইহার অধিক বিস্তারিত আলোচনা এই গ্রন্থের এক্তিয়ার বহির্ভূত; কিন্তু এই সূত্রে উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, বিক্রিয়া-হার ব্যাখ্যায় এই তত্ত্বটির প্রয়োগ উত্তরোত্তর বৃদ্ধি পাইতেছে এবং ইদানীং তত্ত্বটিকে এমনভাবে পরিমার্জিত করা হইয়াছে যাহাতে উহা বহু বিভিন্ন ধরণের ক্ষেত্রেই সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে।

প্রশ্নমালা

1. 'গতিবেগ ধ্রুবক' বলিতে কি বুঝায়? উহার ভৌত তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর। কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়া এক ক্রম না দ্বি-ক্রম তাহা কিরূপে সনাক্ত করিবে? গ্যাসীয় অবস্থায় ও দ্রবণ মাধ্যমে এইরূপ বিক্রিয়ার উদাহরণ দাও।

2. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(ক) বিক্রিয়ার ক্রম, (খ) এক-আণবিক বিক্রিয়া, (গ) সক্রিয়করণ-শক্তি।

3. কোন এক-আণবিক বিক্রিয়ায় প্রথম এক মিনিটে যদি শতকরা এক ভাগ পদার্থ বিয়োজিত হয় তাহা হইলে বিক্রিয়া শুরু হইবার প্রথম এক ঘণ্টার পর শতকরা কত ভাগ পদার্থ অবিয়োজিত থাকিবে তাহা গণনা কর। [54.4%]

4. অর্ধ-ক্রম ও ত্রি-অর্ধ-ক্রম বিক্রিয়ার আপেক্ষিক বিক্রিয়া-হার প্রকাশক রাশিটির সমাকলিত রূপটি প্রতিপন্ন কর।

5. এক-আণবিক, দ্বি-আণবিক ও ত্রি-আণবিক, তিনটি বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে গাঢ়ত্বকে মোল/লিটার এককে প্রকাশ করিলে যদি $k_1 = k_2 = k_3$ হয়, তাহা হইলে গাঢ়ত্বের একক হিসাবে মোল/সি. সি. ব্যবহার করিলে উহাদের সম্পর্ক কিরূপ হইবে? $(k_1 = 10^{-3}k_2 = 10^{-6}k_3)$

6. এক লিটার দ্রবণে এক গ্রাম পরিমাণ কোন একটি পদার্থ (A) দ্রবীভূত আছে এবং এক ঘণ্টায় উহার x গ্রাম পরিমাণ বিয়োজিত হয়। দ্রবণটিকে লঘু করিয়া উহার আয়তন দ্বিগুণ করিলে (i) এক-ক্রম, (ii) দ্বি-ক্রম ও (iii) ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এক ঘণ্টায় বিয়োজনের পরিমাণের কিরূপ পরিবর্তন হইবে?

$$\left[\text{(i) } x \quad \text{(ii) } \frac{x}{2-x} \quad \text{(iii) } 1+\frac{2(1-x)}{\sqrt{1+2(1-x)^2}}\right]$$

7. এক-ক্রম, দ্বি-ক্রম ও ত্রি-ক্রম, তিনটি বিক্রিয়ার k-র সংখ্যাগত মান যদি পরস্পর সমান হয় (c-এর একক = মোল/লিটার), তাহা হইলে কোন্ বিক্রিয়াটি সর্বাপেক্ষা দ্রুতগতি? গাঢ়ত্বের যে-কোন মানের ক্ষেত্রেই ইহা সঠিক হইবে কিনা তাহা আলোচনা কর।

($c>1$ হইলে হার $k_3>k_2>k_1$; $c=1$ হইলে $k_3=k_2=k_1$; $c<1$ হইলে $k_3<k_2<k_1$)

একবিংশ অধ্যায়

অনুঘটন

(Catalysis)

সূচনা (Introduction) : 1835 খ্রীষ্টাব্দে সুইডিস্ বিজ্ঞানী বার্জেলিয়াস (Berzelius) সর্বপ্রথম লক্ষ্য করেন যে, কোন কোন বিক্রিয়ার গতিবেগ অপর কোন বহিরাগত পদার্থের উপস্থিতিতে যথেষ্ট ত্বরান্বিত হইয়া থাকে, অথচ আপাতদৃষ্টিতে ঐ বহিরাগত পদার্থটি বিক্রিয়ায় স্বয়ং কিছুমাত্র অংশগ্রহণ করে না। বার্জেলিয়াস অনুমান করেন যে, কোন অজ্ঞাত রহস্যময় শক্তির ফলেই এইরূপ ঘটিয়া থাকে এবং তিনি এই ঘটনাকে **অনুঘটন** (catalysis) ও এইরূপ পদার্থকে ঘটক কিম্বা **অনুঘটক** (catalyst) নামে অভিহিত করেন। বিজ্ঞানী অস্ওয়াল্ড্ অনুঘটকের নিম্নলিখিত সংজ্ঞা দেন: (যে পদার্থের উপস্থিতি কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিবেগকে প্রভাবিত করে, অথচ বিক্রিয়া অন্তে ভর ও রাসায়নিক প্রকৃতির বিচারে যাহার নিজের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না, তাহাকে অনুঘটক বলা হয়।)

এই পুরাতন সংজ্ঞার একটি গুরুতর ত্রুটি হইল এই যে, ইহাতে বিক্রিয়া মাত্রেই যে সিস্টেমের সাম্যাবস্থার প্রতি অগ্রগতি এবং অনুঘটক এই অগ্রগতি ত্বরান্বিত করে মাত্র—ইহার কোন উল্লেখ নাই। সুতরাং অস্ওয়াল্ডের প্রদত্ত পুরাতন সংজ্ঞা পরিমার্জিত করিয়া অনুঘটকের নিম্নলিখিত আধুনিক সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে। যে পদার্থ কোন নির্দিষ্ট রাসায়নিক বিক্রিয়ায় নিজে স্থায়ীভাবে জড়িত না হইয়াও বিক্রিয়াটির সাম্যাবস্থায় উপনীত হওয়ার গতিবেগকে ত্বরান্বিত করে তাহাকে অনুঘটক বলা হয়। বিক্রিয়ার গতিতত্ত্বের বিচারে (পৃঃ ৬৭০) বলা যাইতে পারে, অনুঘটকের উপস্থিতি বিক্রিয়াটিকে এমন কোন বিকল্প পথে চালিত করে যাহার সক্রিয়করণ-শক্তি (E) অপেক্ষাকৃত কম।

সমসত্ত্ব অনুঘটন (Homogeneous Catalysis) : যেরূপ অনুঘটনের ক্ষেত্রে **সকল পদার্থগুলিই একই দশায় থাকে** তাহাকে সমসত্ত্ব অনুঘটন বলা হয়। এই ধরণের অনুঘটকের অতি পরিচিত উদাহারণ হইল: (ক) সালফার ডাই-অক্সাইডের জারণবিক্রিয়ায় নাইট্রিক অক্সাইড বাষ্পের প্রভাব (প্রকোষ্ঠ পদ্ধতি); এবং, (খ) হাইড্রোজেন, কার্বন মনোক্সাইড, ইত্যাদির দহনক্রিয়ায় অতি স্বল্প পরিমাণ জলীয় বাষ্পের প্রভাব। দ্রবণ মাধ্যমে সমসত্ত্ব অনুঘটনের দৃষ্টান্ত হইল

অ্যাসিড-ক্ষার অনুঘটন ; যথা, অ্যাসিড অনুঘটকের উপস্থিতিতে ইক্ষুশর্করার অপবর্তন ক্রিয়া এবং মিথাইল অ্যাসিটেটের আর্দ্র'-বিশ্লেষণ ক্রিয়ায় অ্যাসিড ও ক্ষার উভয়ের অনুঘটন-প্রভাব।

অসমসত্ব অনুঘটন (Heterogeneous Catalysis) : যে ক্ষেত্রে **অনুঘটকটি সিস্টেমের পদার্থগুলি অপেক্ষা কোন ভিন্ন দশায় থাকে** তাহাকে বলা হয় অসমসত্ব অনুঘটন ; সাধারণতঃ কোন কঠিন পদার্থের সূক্ষ্ম চূর্ণ, অথবা অ্যাসবেস্টসের ন্যায় কোন নিষ্ক্রিয় পদার্থের উপর এইরূপ সূক্ষ্ম চূর্ণের আস্তরণ অনুঘটক রূপে ব্যবহৃত হয়। ইহা **সংস্পর্শ অনুঘটন** (contact catalysis) নামে পরিচিত এবং বিভিন্ন শিল্পপদ্ধতিতে ইহার গুরুত্ব অপরিসীম (পৃঃ ৫৭৯, তালিকা দ্রষ্টব্য)। আমাদের দেশের কয়েকটি অতি পরিচিত শিল্পভিত্তিক প্রয়োগ হইল : (1) উদ্ভিজ্জ তৈল হইতে বনস্পতি উৎপাদন (নিকেল অনুঘটক) ; (2) SO_2-এর জারণ (V_2O_5 অনুঘটক, সংস্পর্শ পদ্ধতি) ; (3) অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণ (উদ্দীপক সহ বিজারিত লৌহ অনুঘটক, পৃঃ ৩:৮) এবং অ্যামোনিয়া জারণ (প্লাটিনাম অনুঘটক)।

অনুঘটনের শ্রেণীবিভাগ (Types of Catalysis) : অনুঘটিত বিক্রিয়া-সমূহকে সাধারণতঃ চারটি বিভিন্ন শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে : (ক) **ধনাত্মক** (Positive) **অনুঘটন,** (খ) **ঋণাত্মক** (Negative) **অনুঘটন,** (গ) **স্বয়ং-অনুঘটন** (Auto-catalysis) ও (ঘ) **আবিষ্ট অনুঘটন** (Induced catalysis)।

(ক) **ধনাত্মক অনুঘটন** : যে ক্ষেত্রে অনুঘটকের প্রভাবে বিক্রিয়ার গতিবেগ বৃদ্ধি পায়, তাহাকে ধনাত্মক অনুঘটন বলে। পূর্বে অনুঘটন বলিতে কেবলমাত্র এই ধরণের প্রক্রিয়াকেই বুঝানো হইত, এবং এ পর্যন্ত যে-সকল উদাহরণের উল্লেখ করা হইয়াছে তাহা এই শ্রেণীভুক্ত।

(খ) **ঋণাত্মক অনুঘটন** : যে অনুঘটকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়ার গতি মন্দীভূত হয়, তাহাকে **ঋণাত্মক অনুঘটক** বা **মন্দক** (negative catalyst or retardar or inhibitor) বলা হয়। এই ধরণের অনুঘটকের দৃষ্টান্ত : বায়ু দ্বারা সালফাইটের জারণক্রিয়া গ্লিসারলের উপস্থিতিতে মন্দীভূত হয় ; ক্লোরোফর্মের জারণে বিষাক্ত ফস্‌জিন্ গ্যাস উৎপাদনে অ্যালকোহলের মন্দক ভূমিকা ; ভিনাইল যৌগের বহুসংখ্যক অণুর পারস্পরিক সংযোগে অতিকায় পলিমার অণু গঠন-প্রক্রিয়া অতি স্বল্পমাত্রায় হাইড্রোকুইনোনের উপস্থিতিতে বাধাপ্রাপ্ত হয়।

বিভিন্ন শিল্পপদ্ধতিতে ঋণাত্মক অনুঘটনের গুরুত্ব অপরিসীম। অনেক অস্থায়ী

রাসায়নিক যৌগ কোন উপযুক্ত ঋণাত্মক অনুঘটকের উপস্থিতিতে সংরক্ষণ করা হয়; যথা, অতি স্বল্প পরিমাণ হাইড্রোকুইনোনের সংস্পর্শে ভিনাইল যৌগের স্থায়িত্ব যথেষ্ট বৃদ্ধি পায়; অ্যাসিট্যানিলাইড বা বারবিটিউরিক অ্যাসিড হাইড্রোজেন পারক্সাইডের সংরক্ষণে ব্যবহৃত হয়; খাদ্যদ্রব্য সংরক্ষণে এবং রাসায়নিক অবক্ষয়রোধী পদার্থরূপে (Corrosion inhibitor) সোডিয়াম বেঞ্জয়েটের ব্যবহার, ইত্যাদি।

জারণ-রোধক (anti-oxidant) নামে এক বিশেষ ধরণের ঋণাত্মক অনুঘটক রবার, খাদ্যদ্রব্য, প্লাস্টিক জাতীয় পদার্থ, পেট্রোলিয়াম ও তৈলশিল্পে অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং প্রতি বৎসর কয়েক কোটি টাকা মূল্যের এই ধরণের পদার্থ উৎপাদিত হয়। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, রবারের স্থায়িত্ব-কাল বৃদ্ধির উদ্দেশ্যে অ্যামিন, ফ্যানোহাইড্রক্সি, ইত্যাদি জারণ-রোধক রূপে ব্যবহৃত হয়; 'বনস্পতি', ঘি ও কোন কোন তৈলের পচনক্রিয়া রোধের উদ্দেশ্যে উহাদের মধ্যে *n*-প্রোপাইল গ্যালেট, বিউটাইল্ড অ্যানিসোল, ইত্যাদি যুক্ত করা হয়। শিল্পক্ষেত্রে ঋণাত্মক অনুঘটকের সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ প্রয়োগ হইল মোটরের জ্বালানীতে 'এ্যান্টি-নক' (Anti-knock)—রূপে লেড টেট্রাইথাইল বা আয়রন পেন্টাকার্বনিলের ব্যবহার। আজকাল অনেক বিজ্ঞানী মনে করেন যে, এইরূপ বিক্রিয়াগুলি প্রকৃতপক্ষে শৃঙ্খল-বিক্রিয়া, এবং ঋণাত্মক অনুঘটক এই বিক্রিয়া-শৃঙ্খলের মধ্যে কোন একটি গুরুত্বপূর্ণ পর্যায়কে বিনষ্ট করিয়া বিক্রিয়াটিকে মন্দীভূত করে।

(গ) **স্বয়ং-অনুঘটন**: কোন কোন ক্ষেত্রে দেখা যায় যে, রাসায়নিক বিক্রিয়ায় উৎপন্ন পদার্থসমূহের মধ্যে কোন একটি পদার্থ নিজেই ঐ বিক্রিয়াটিকে অনুঘটিত করে এবং ইহার ফলে বিক্রিয়াটির **গতিবেগ ক্রমান্বয়ে বৃদ্ধি পাইতে থাকে**। যথা, জল দ্বারা এস্টারের আর্দ্রবিশ্লেষণক্রিয়া স্বয়ং-অনুঘটনের দৃষ্টান্ত, কারণ, আর্দ্রবিশ্লেষণের ফলে উৎপন্ন অ্যাসিড নিজেই বিক্রিয়াটিকে অনুঘটিত করে। আর একটি অতি সুপরিচিত দৃষ্টান্ত হইল অক্সালিক অ্যাসিড দ্বারা পারম্যাঙ্গানেটের বর্ণ-অন্তর্হিতকরণ বিক্রিয়া। এই বিক্রিয়াটি প্রাথমিক অবস্থায় অত্যন্ত মন্থরগতি থাকে। কিন্তু কিছুক্ষণ অতিবাহিত হইবার পর উহা যথেষ্ট দ্রুত অগ্রসর হয়, কারণ বিক্রিয়ায় উৎপন্ন Mn^{++} আয়ন নিজেই বিক্রিয়াটিকে অনুঘটিত করে।

(ঘ) **আবিষ্ট অনুঘটন**: বায়ুর অক্সিজেন দ্বারা সোডিয়াম সালফাইট্ (Na_2SO_3) দ্রবণ জারিত হয়, কিন্তু এই একই অবস্থায় সোডিয়াম আর্সেনাইট জারিত হয় না। সালফাইট ও আর্সেনাইট দ্রবণের মিশ্রণের মধ্য দিয়া বায়ু চালিত করিলে **উভয়েই একই সঙ্গে জারিত হয়**, অথচ সিস্টেমে আপাত-উপস্থিত কোন পদার্থই একক ভাবে আর্সেনাইটকে জারিত করিতে পারে না। এই ধরণের বিক্রিয়াকে বলা হয় **আবিষ্ট অনুঘটন** এবং জারণকালে সালফাইট্ হইতে কোন ক্ষণস্থায়ী সক্রিয় অন্তর্বর্তী যৌগ গঠনের ফলেই এইরূপ ঘটিয়া থাকে।

অনুঘটনের লক্ষণ (Criteria of Catalysis) **:** অনুঘটকের কয়েকটি বৈশিষ্ট্য বিশেষ লক্ষণীয়, যথা—(১) স্বল্প পরিমাণেই কার্যকারিতা

(২) নিজস্ব নির্লিপ্ততা।

(৩) চলমান বিক্রিয়াকে ত্বরান্বিত করা।

(৪) সাম্যাবস্থার উপর প্রভাবহীনতা।

(৫) অনুঘটনের সর্বব্যাপকতা।

(১) **সামান্য পরিমাণ অনুঘটকই বিক্রিয়ার গতিবেগকে যথেষ্ট মাত্রায় পরিবর্তিত করিতে সক্ষম।** ইহা অনুঘটনের একটি চমকপ্রদ বৈশিষ্ট্য এবং ইহার অসংখ্য উদাহরণ দেওয়া যায়। একটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হইল বায়ু দ্বারা সোডিয়াম সালফাইট (Na_2SO_3) দ্রবণের জারণ-ক্রিয়ার গতিবেগের উপর কপার লবণের প্রভাব ; এই বিক্রিয়ার গতিবেগ অতি সামান্য পরিমাণ কপার, এমন কি এক কোটি লিটারে এক ভাগ (0.1 ppm) কপারের উপস্থিতি দ্বারাও যথেষ্ট উল্লেখযোগ্যভাবে বৃদ্ধি পায়।

(২) **বিক্রিয়া অন্তে ভর ও রাসায়নিক প্রকৃতির বিচারে অনুঘটকটি সম্পূর্ণ অপরিবর্তিত থাকে।** অবশ্য, ভর অথবা স্থায়ী রাসায়নিক পরিবর্তনের বিচারে অনুঘটকটি অপরিবর্তিত থাকিলেও উহা রাসায়নিক বিক্রিয়াটিতে অস্থায়ী অন্তর্বর্তী ভাবে অবশ্যই অংশগ্রহণ করে এবং ইহার ফলে অনুঘটকের ভৌত প্রকৃতির পরিবর্তন ঘটিতে পারে। $KClO_3$-র বিয়োজন ক্রিয়ায় অনুঘটকরূপে কঠিন, কেলাসিত $KMnO_4$ ব্যবহার করিলে বিক্রিয়ার শেষে উহা সূক্ষ্ম চূর্ণিত অবস্থায় পাওয়া যায়। অ্যামোনিয়ার জারণক্রিয়ায় অনুঘটকরূপে মসৃণ প্ল্যাটিনাম ব্যবহার করিলে কয়েকবার ব্যবহারের পর উহা খসখসে ও ছিদ্রযুক্ত হইয়া পড়ে।

(৩) **অনুঘটক কখনই কোন বিক্রিয়া শুরু করিতে পারে না।** অস্‌ওয়াল্ড এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, অনুঘটক কেবলমাত্র সেই বিক্রিয়াকেই ত্বরান্বিত করিতে সক্ষম যাহা পূর্ব হইতেই মন্থরগতিতে ঘটিতেছে। এই ধারণা অনুযায়ী বলা যাইতে পারে,স্বাভাবিক তাপমাত্রাতেই হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের পারস্পরিক বিক্রিয়া অবশ্যই ঘটিতেছে, কিন্তু এইরূপ বিক্রিয়ার হার এত মন্থর যে উহা পরিমাপ করা যায় না ; প্ল্যাটিনাম অনুঘটকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি ত্বরান্বিত হয় মাত্র। এই মতবাদ সত্য হইতেও পারে, কারণ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, উচ্চ তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন প্রকৃতই পরিমাপযোগ্য হারে পরস্পরের সহিত বিক্রিয়া করে, কিন্তু তাপমাত্রা হ্রাসের সঙ্গে সঙ্গে বিক্রিয়া-হার অতি দ্রুত হ্রাস পায়। অস্‌ওয়াল্ড অনুঘটকের সহিত ঘোড়ার পিঠে চাবুকের অথবা মেশিনে তেলের ভূমিকার তুলনা করিয়াছেন।

কোন কোন বিজ্ঞানী এই বিষয়ে ভিন্ন মত পোষণ করেন; তাঁহাদের মতে স্বাভাবিক তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের মিশ্রণ 'অবরুদ্ধ বিক্রিয়া' (arrested reaction) বা অস্থায়ী সাম্যাবস্থার দৃষ্টান্ত এবং অনুঘটকটিই প্রকৃতপক্ষে বিক্রিয়াটিকে শুরু করিয়া প্রকৃত সাম্যাবস্থার দিকে অগ্রসর করিয়া দেয়। এই দুইটি বিপরীত মতবাদের মধ্যে কোন্‌টি সঠিক তাহা বিচার করা অত্যন্ত কঠিন—"ইহাকে এমন একটি ক্রীড়াপদ্ধতির সহিত তুলনা করা যাইতে পারে যাহাতে অনুঘটকের ভূমিকা খেলোয়াড়দের উৎসাহদানকারী দর্শকমণ্ডলীর সহিত তুলনীয়, অথবা অনুঘটককে এমন একজন অত্যাবশ্যকীয় খেলোয়াড় রূপেও গণ্য করা যাইতে পারে যাহাকে ছাড়া খেলাটি অগ্রসর হওয়াই সম্ভব নহে"।

(৪) অনুঘটক সাম্যাবস্থার প্রতি অগ্রগতির হারকে ত্বরান্বিত করে মাত্র, অন্তিম সাম্যাবস্থার কোনরূপ পরিবর্তন ঘটাইতে পারে না; অনুঘটক সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়াকে সমান মাত্রায় প্রভাবিত করে। বিক্রিয়ার শেষে অনুঘটক যেহেতু সম্পূর্ণ অপরিবর্তিত অবস্থায় ফিরিয়া পাওয়া যায় অতএব উহা স্থায়ীভাবে সিস্টেমে অবশ্যই কোনরূপ শক্তি সরবরাহ করে না; সুতরাং বিক্রিয়ার মুক্ত শক্তির পরিবর্তন ΔG°-র মান সম্পূর্ণ অপরিবর্তিত থাকে। যেহেতু, বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার অবস্থান কেবলমাত্র মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের মান দ্বারা স্থিরীকৃত হয় ($\Delta G^\circ = -RT\ ln K$), অতএব তাপগতীয় বিচারে অবশ্যই বলা যাইতে পারে, বিক্রিয়ার প্রকৃত সাম্যাবস্থার অবস্থানের উপর অনুঘটকের কোনরূপ প্রভাব নাই, অনুঘটক কেবলমাত্র অপেক্ষাকৃত কম সময়ে বিক্রিয়াটিকে ঐ একই সাম্যাবস্থায় উপনীত করে। "যে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিবার সম্ভাবনা আছে অথচ ঘটিতেছে না, অনুঘটক তাহা ঘটায়"। সুতরাং "রাসায়নিক বিক্রিয়ারূপী কোন জাহাজ যদি অসুবিধাজনক সাম্যধ্রুবকের পাহাড়ে ধাক্কা খায় তাহা হইলে কোন অনুঘটকই উহাকে ভরাডুবির হাত হইতে রক্ষা করিতে পারে না"।

বহু বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উপরোক্ত তথ্যটির সত্যতা পরীক্ষা দ্বারা প্রমাণিত হইয়াছে। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, বাস্তব পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে যে বায়ু দ্বারা সালফার ডাইঅক্সাইডের জারণক্রিয়ায় অনুঘটক হিসাবে প্ল্যাটিনামের আস্তরণযুক্ত অ্যাসবেস্টস, বা ফেরিক অক্সাইড বা ভ্যানেডিয়াম পেন্টঅক্সাইড, যাহাই ব্যবহার করা হউক না কেন, একই তাপমাত্রায় সালফার ট্রাইঅক্সাইড উৎপাদনের পরিমাণ সকল ক্ষেত্রেই সমান হইয়া থাকে।

সুতরাং, সাম্যধ্রুবক K-এর মান অনুঘটকের উপর নির্ভর করে না। কিন্তু $K = k_1/k_2$ (পৃঃ ৩০২ 14.1 সমীঃ), অর্থাৎ K হইল গতিবেগ ধ্রুবক দুইটির অনুপাত। অনুঘটক ব্যবহারের ফলে k_1 ও k_2-র মধ্যে কোন একটির মান পরিবর্তিত হইলে

অপরটিও ঐ একই অনুপাতে পরিবর্তিত হইবে ; এই কারণেই K-র মান স্থির অপরিবর্তিত থাকে। ইহার অর্থ হইল, যদি কোন পদার্থ সম্মুখ বিক্রিয়াটিকে অনুঘটিত করে তাহা হইলে বিপরীত বিক্রিয়াটিও সমান অনুপাতে ঐ পদার্থ দ্বারা অনুঘটিত হইবে। অনুঘটক কখনই সাম্যাবস্থায় কোন পদার্থের উৎপাদন মাত্রা বৃদ্ধি বা হ্রাস করিতে পারে না।

(৫) **অনুঘটন ক্রিয়ার সর্বব্যাপকতা ও সুনির্দিষ্ট প্রকৃতি :** যে-কোন ধরণের বিক্রিয়াই উপযুক্ত কোন পদার্থের উপস্থিতিতে অবশ্যই অনুঘটিত করা যাইতে পারে। যে-কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার জন্যই সর্বাধিক কার্যকরী কোন একটি অনুঘটক অবশ্যই আছে, কিন্তু বহু পরীক্ষানিরীক্ষার পরই কেবল উহার সন্ধান পাওয়া যাইতে পারে।

অনুঘটকের শ্রেণীবিভাগ (Types of Catalysts) **:** কোন্ অনুঘটক কোন্ ধরণের বিক্রিয়াকে অনুঘটিত করে তাহার ভিত্তিতে অনুঘটকসমূহের শ্রেণীবিভাগ করাই আধুনিক রীতি। যথা, **অনার্দ্রকরণ অনুঘটক** হিসাবে অ্যালুমিনা অত্যন্ত কার্যকরী, কিন্তু নিকেল চূর্ণ অতি শক্তিশালী **হাইড্রোজেন-সংযোজন অনুঘটক**। শিল্পগতভাবে গুরুত্বপূর্ণ কয়েক ধরণের বিক্রিয়া ও উহাতে ব্যবহৃত অনুঘটকের একটি তালিকা পর পৃষ্ঠায় দেওয়া হইল।

অনুঘটক-বিষ (Catalyst Poison) **:** সংস্পর্শ অনুঘটকের সহিত কোন কোন নির্দিষ্ট পদার্থ অতি সামান্য পরিমাণেও মিশ্রিত হইলে অনুঘটকের কার্যকারিতা বিশেষভাবে ক্ষতিগ্রস্ত হয় এবং অবশেষে অনুঘটকটির কার্যকারিতা সম্পূর্ণ বিনষ্ট হয়। এই ধরণের পদার্থকে **অনুঘটক-বিষ** বলা হয়। সালফিউরিক অ্যাসিড উৎপাদনের সংস্পর্শ পদ্ধতিতে আর্সেনিয়াস অক্সাইড অনুঘটক-বিষ ইহার সর্বাধিক পরিচিত উদাহরণ। অনুঘটক-বিষ খুব সম্ভবতঃ অনুঘটকের সক্রিয় অংশগুলিকে অবরোধ করে।

অনুঘটক-উদ্দীপক (Catalyst Promoters) **:** কোন কোন পদার্থের নিজের অনুঘটন ক্ষমতা না থাকিলেও উহাদের উপস্থিতিতে অনুঘটকের কার্যকারিতা যথেষ্ট বৃদ্ধি পায় ; এই জাতীয় পদার্থকে অনুঘটক-উদ্দীপক বলা হয়। অনুঘটক-উদ্দীপকের একটি গুরুত্বপূর্ণ উদাহরণ হইল অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণকালে বিজারিত আয়রন অনুঘটকের সহিত অনুঘটক-উদ্দীপক হিসাবে অ্যালুমিনিয়াম অক্সাইড ও কোন ক্ষার-ধাতুর অক্সাইডের ব্যবহার ; অনুঘটক-মিশ্রণের উপাদানগত সংগঠন হইল $Fe+Al_2O_3+K_2O$(অথবা Na_2O) অর্থাৎ reduced iron mixed with an acidic oxide and a basic oxide ; ইহাকে ডবল-উদ্দীপিত অনুঘটক (doubly-promoted iron) বলা হয়।

বিক্রিয়া	উদাহরণ	অনুঘটক
(1) জল-সংযোজন বিক্রিয়া :	$CH_2-CH_2+H_2O=CH_2-CH_2$ (O সহ; OH OH) এপক্সাইড গ্লাইকল	সিলভার অক্সাইড
(2) জল-অপসারণ বিক্রিয়া :	C_2H_5OH $C_2H_4+H_2O$ অ্যালকোহল অলিফিন	অ্যালুমিনা, জারকোনিয়া
(3) আর্দ্র-বিশ্লেষণ বিক্রিয়া :	তৈল+জল=ফ্যাটি অ্যাসিড (গ্লিসারাইড) +গ্লিসারল	ZnO, CaO, টুইচেল বিকারক
(4) হাইড্রোজেন-সংযোজন বিক্রিয়া :	অলিফিন $+H_2$ প্যারাফিন তৈল $+H_2$ চর্বি (বনস্পতি) N_2+H_2 NH_3	নিকেল, Pt, Pd বিজারিত নিকেল $Fe_2O_3/Al_2O_3/Cr_2O_3$
(5) হাইড্রোজেন-অপসারণ বিক্রিয়া :	ইথাইল বেঞ্জিন=স্টাইরিন $+H_2$	Cr_2O_3/MoO_3
(6) জারণ বিক্রিয়া :	বেঞ্জিন+বায়ু- ম্যালেয়িক অ্যানহাইড্রাইড $SO_2+\frac{1}{2}O_2$ SO_3 (সংস্পর্শ পদ্ধতি)	V_2O_5 ,,
(7) অ্যালকিল মূলক সংযোজন বিক্রিয়া :	বেঞ্জিন+অ্যালকিল হ্যালাইড, অ্যালকোহল বা অলিফিন →অ্যালকিল বেঞ্জিন	$AlCl_3$, BF_3, HF
(8) সমাবয়বী রূপান্তর বিক্রিয়া :	n-প্যারাফিন=আইসো-প্যারাফিন	$AlCl_3$
(9) ক্র্যাকিং বিক্রিয়া :	দীর্ঘ-শৃঙ্খল হাইড্রোকার্বন →শাখ-শৃঙ্খলযুক্ত হাইড্রোকার্বন	মৃত্তিকা, বক্সাইট, MoO_3
(10) হ্যালোজেন সংযোজ বিক্রিয়া :	অলিফিন$+Cl_2$= ডাইক্লোরো-অলিফিন	Pt/PtO_2, $SbCl_3$, $FeCl_3$
(11) হ্যালোজেন অ্যাসিড অপসারণ বিক্রিয়া	ডাইহ্যালো অলিফিন →ভিনাইল হ্যালাইড	Al_2O_3, সক্রিয় চারকোল
(12) অতিকায় পলিমার-অণু গঠন বিক্রিয়া :	ইথিলীন → পলিইথিলীন স্টাইরিন → পলিস্টাইরিন	জিগলার অনুঘটক, পারক্সাইড, পার-লবণ

অতি স্বল্প পরিমাণ জল ও বিভিন্ন অবিশুদ্ধির অনুঘটন প্রভাব (Water and Impurities as Trace Catalyst) : প্রায়শঃই দেখা যায় যে, অতি স্বল্প পরিমাণ জলীয় বাষ্প অথবা কোন অজ্ঞাত অবিশুদ্ধির অনুঘটন প্রভাবের ফলে অনেক বিক্রিয়া যথেষ্ট ত্বরান্বিত হয়, যথা $H_2+Cl_2\rightarrow 2HCl$; $2H_2+O_2\rightarrow 2H_2O$; $2CO+O_2\rightarrow 2CO_2$; $NH_3+HCl\rightleftharpoons NH_4Cl$, ইত্যাদি।

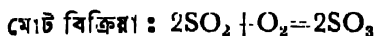
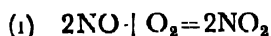
জল-অণুর দ্বিমেরুক প্রকৃতি, অথবা শৃঙ্খল বিক্রিয়া, অথবা অন্তর্বর্তী যৌগ গঠন ইত্যাদির ভিত্তিতে এই ধরণের প্রক্রিয়ার কোন সাধারণ ব্যাখ্যা উপস্থাপনার চেষ্টা করা হইয়াছে। কিন্তু সেই চেষ্টা বিশেষ সফল হয় নাই; এই ধরণের প্রত্যেকটি বিক্রিয়াকে পৃথক পৃথকভাবে বিবেচনা করা প্রয়োজন।

অনুঘটন ক্রিয়ার আভ্যন্তরীণ স্বরূপ (Mechanism of Catalytic Action) : তাত্ত্বিক বিচারে বলা যাইতে পারে, অনুঘটকের অনুপস্থিতিতে কোন বিক্রিয়া যে পথে অগ্রসর হয় অনুঘটকের উপস্থিতি উহা অপেক্ষা নিম্নতর সক্রিয়-করণশক্তি বিশিষ্ট অপর কোন ভিন্ন গতিপথে বিক্রিয়াটিকে নিষ্পন্ন হইতে সহায়তা করে। উদাহরণস্বরূপ, কোন অনুঘটকের অনুপস্থিতিতে H_2O_2-র বিয়োজনের ক্ষেত্রে $E=18$ কিলোক্যালরি/মোল, কিন্তু অনুঘটক রূপে প্ল্যাটিনাম অবদ্রবণের উপস্থিতিতে ঐ একই বিক্রিয়ার $E=12$ কিলোক্যালরি/মোল এবং রক্ত এনজাইম ক্যাটালেসের উপস্থিতিতে $E=5$ কিলোক্যালরি/মোল। অনুঘটক সংক্রান্ত যে-কোন তত্ত্বের মূল উদ্দেশ্য এই অপেক্ষাকৃত সহজ বিক্রিয়া-পথের বৈশিষ্ট্যসমূহ নির্ধারণ করা। অনুঘটন ক্রিয়া ব্যাখ্যা করিবার জন্য সাধারণতঃ দুইটি তত্ত্ব সমধিক প্রচলিত, যথা (ক) অন্তর্বর্তী যৌগ তত্ত্ব, ও (খ) অধিশোষণ তত্ত্ব।

(ক) অন্তর্বর্তী যৌগ তত্ত্ব (Intermediate Compound Theory) : এই তত্ত্বে অনুমান করা হইয়াছে যে, অনুঘটকের উপস্থিতির ফলে মূল বিকারকসমূহ অপেক্ষা অধিকতর সক্রিয় কোন অন্তর্বর্তী যৌগ গঠিত হইবার ফলেই দ্রুততর ক্রিয়া সম্ভবপর হইয়া থাকে। ইহার দুইটি অতি পরিচিত উদাহরণ হইল : (1) লেড প্রকোষ্ঠ পদ্ধতিতে 'অক্সিজেন-বাহক' (oxygen-carrier) রূপে NO_2-র ব্যবহার, এবং (2) H_2SO_4 অনুঘটকের উপস্থিতিতে অ্যালকোহলের জল-অপসারণ বিক্রিয়ায় ইথার উৎপত্তিকালে "অন্তর্বর্তী যৌগ" হিসাবে ইথাইল হাইড্রোজেন সালফেটের ভূমিকা। (1) নং বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ক্রমিক পর্যায়সমূহ নিম্নে প্রদত্ত হইল।

(i) $2NO+O_2=2NO_2$

(ii) $SO_2+NO_2=SO_3+NO$

মোট বিক্রিয়া : $2SO_2+O_2=2SO_3$

দ্রবণে অ্যাসিড-ক্ষার অনুঘটনের ক্ষেত্রে বিকারকটির সহিত H^+ আয়ন বা OH^- আয়নের জটিল যৌগটিকে অন্তর্বর্তী যৌগরূপে গণ্য করা হয় এবং এইরূপ ব্যাখ্যা পরীক্ষামূলক গতিতত্ত্ব ক্রমের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ। ফ্রীডেল-ক্রাফ্‌ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সাধারণতঃ মনে করা হয় যে, প্রথমে $AlCl_3$-র সহিত অ্যাসিড ক্লোরাইডের একটি অন্তর্বর্তী যুক্ত-যৌগ (addition compound) গঠিত হয় যাহা আয়নায়িত হইয়া অতি স্বল্প পরিমাণ কার্বোনিয়াম আয়ন, R^+ উৎপন্ন করে, এবং ইহাই প্রকৃত সক্রিয় অন্তর্বর্তী যৌগ হিসাবে কার্য করে। বস্তুতঃপক্ষে, ইদানীং বিজ্ঞানীদের ধারণা এই যে, অধিকাংশ জৈব বিক্রিয়াই অতিমাত্রায় সক্রিয় কোন অস্থায়ী আয়ন (যথা কার্বোনিয়াম আয়ন বা কার্ব্যানায়ন) বা মুক্ত-মূলকের (free radical) অতি স্বল্প মাত্রায় অন্তর্বর্তী গঠনের মাধ্যমে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে।

অবশ্য, বিক্রিয়াকালে কোন নূতন যৌগ পাওয়া যাইলেই প্রমাণিত হয় না যে, উহাই সক্রিয় অন্তর্বর্তী যৌগ, অথবা কোন যৌগ উদ্ধার করা সম্ভব না হইলেই যে তত্ত্বটি ভুল তাহাও প্রমাণিত হয় না। বস্তুতঃপক্ষে, অন্তর্বর্তী যৌগ নিতান্তই অস্থায়ী হইতে হইবে, যাহা বিক্রিয়াকালীন পারিপার্শ্বিক অবস্থায় অতি দ্রুত অপর কোন ভিন্ন পদার্থে রূপান্তরিত হইয়া থাকে এবং অনেক ক্ষেত্রেই এইরূপ অন্তর্বর্তী যৌগ উদ্ধারের ব্যর্থতার ইহাই মূল কারণ।

(খ) **অধিশোষণ তত্ত্ব** (Adsorption Theory) : সহজেই বুঝা যায় যে, অধিশোষণ তত্ত্বটি কেবলমাত্র অসমসত্ব অনুঘটনের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য ; এই তত্ত্বের মূল ধারণা হইল, বিকারক অণুগুলি কঠিন অনুঘটকটিতে অধিশোষিত হইয়া পরস্পবের অতি ঘনিষ্ঠ সান্নিধ্যে আসিবার ফলেই বিক্রিয়াটি অপেক্ষাকৃত সহজে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে। প্ল্যাটিনাম অনুঘটকের উপস্থিতিতে অক্সিজেন ও হাইড্রোজেনের রাসায়নিক সংযোগ ব্যাখ্যা করিবার উদ্দেশ্যে বিজ্ঞানী ফ্যারাডে সর্বপ্রথম এই তত্ত্বটি উদ্ভাবন করেন। এই তত্ত্বের সাহায্যে অনুঘটন ক্রিয়া পুরাপুরি সঠিকভাবে ব্যাখ্যা করা এখনও পর্যন্ত সম্ভব না হইলেও নিম্নলিখিত বিষয় তিনটির ভূমিকা সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ বলিয়া মনে করা হয়।

(i) **বিকারক-সমূহের ঘনিষ্ঠ সান্নিধ্য** : বিজ্ঞানীদের ধারণা, যে কোন কঠিন অনুঘটকের গাত্রে কিছু কিছু **সক্রিয় স্থান** (active spot) থাকে এবং কঠিন গাত্রের **অবশিষ্ট সংযোগ-প্রবণতার** (residual affinity) ফলে গ্যাসীয় দশা হইতে কিছু কিছু বিকারক অণু এই সক্রিয় স্থানগুলিতে অধিশোষিত হইয়া পরস্পরের সহিত বিক্রিয়া করে এবং উৎপন্ন অণুগুলি পুনরায় গ্যাসীয় দশায় চলিয়া গিয়া কঠিন গাত্রটি নূতন ক্রিয়ার জন্য পুনরায় উন্মুক্ত হয়। অধিশোষিত স্তরে গ্যাসের অধিক গাঢ়ত্ব এবং উহাদের সক্রিয় প্রকৃতি ((ii) নং বিষয় দ্রষ্টব্য) রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিবেগ বৃদ্ধিতে সাহায্য করে।

(ii) **শক্তির ভাণ্ডার রূপে অনুঘটকের ভূমিকা** : দুইটি অণুর মধ্যে সংঘর্ষের ফলে যখন উহাদের পারস্পরিক বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন হয়, তখন এই বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া-তাপ উৎপন্ন অণুটির মধ্যেই থাকিয়া যায় এবং নূতন কোন সংঘর্ষের ফলে এই অতিরিক্ত শক্তি বাহির হইয়া যাইতে না পারিলে উৎপন্ন অণুটি স্বতঃই পুনরায় বিভাজিত হয়। বিজ্ঞানীদের ধারণা, এই অতিরিক্ত শক্তি অপসারণের প্রক্রিয়ায় কঠিন অনুঘটক-গাত্রের একটি মুখ্য ভূমিকা আছে। বিক্রিয়া-তাপ অনুঘটকটিতে সঞ্চিত থাকিতে পারে, এবং পরবর্তী পর্যায়ে যে সকল বিকারক অণু অনুঘটক-গাত্রে অধিশোষিত হয় তাহাদের সক্রিয়করণে এই শক্তি ব্যয়িত হইতে পারে।

পদার্থ বা অন্য কোন বিষয়ের প্রভাবে এন্‌জাইমের সক্রিয়তা কোনরূপে ক্ষতিগ্রস্ত না হইলে বিক্রিয়া কালে প্রতি একক সময়ে পদার্থের বিয়োজনের পরিমাণ মোটামুটি স্থির অপরিবর্তিত থাকে, অর্থাৎ বিক্রিয়াটিকে আপাতদৃষ্টিতে শূন্য-আণবিক বা শূন্য-ক্রম বলিয়া মনে হয়। বিজ্ঞানীদের ধারণা এই যে, বৃহদাকার (কোলয়ডীয়) এন্‌জাইম অণুতে সম্ভবতঃ একাধিক বিভিন্ন ধরণের সক্রিয় স্থানের অস্তিত্ব আছে এবং বিকারক অণুসমূহ এই সক্রিয় স্থানগুলিতে অধিশোষিত হইয়া অপেক্ষাকৃত সহজে পরস্পরের সহিত বিক্রিয়া করে; বিক্রিয়া অন্তে উৎপন্ন পদার্থগুলি চতুর্দিকে পরি-ব্যাপিত হইয়া পরবর্তী অধিশোষণের জন্য স্থান উন্মুক্ত করে। স্পষ্টতঃ এন্‌জাইম-ক্রিয়ার এইরূপ ব্যাখ্যার সহিত অসমসত্ব অনুঘটনের একটি আপাতসাদৃশ্য আছে। এই তত্ত্বে বিক্রিয়া-হার ক্রমশঃ হ্রাস পাইবার কারণ হিসাবে অনুমান করা হয় যে, এন্‌জাইমের সক্রিয় স্থানগুলিতে বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থগুলি অধিশোষিত হইবার ফলে উহাদের কার্যকারিতা ক্রমশঃ হ্রাস পায়।

এন্‌জাইমের বৈশিষ্ট্য: এন্‌জাইম ক্রিয়ার সহিত অনুঘটনের কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ বিষয়ে পার্থক্য বর্তমান! (i) অধিকাংশ এন্‌জাইম বিক্রিয়াই কোন সুনির্দিষ্ট সর্বাপেক্ষা অনুকূল তাপমাত্রায় (সাধারণতঃ বিভিন্ন প্রাণীর রক্তের তাপমাত্রায়) সর্বাধিক কার্যকরী হইয়া থাকে; এই তাপমাত্রার ঊর্ধ্বে বা নিম্নে বিক্রিয়ার গতিবেগ অতিদ্রুত হ্রাস পায়। (ii) প্রায়শঃই দেখা যায় যে, কোন এন্‌জাইমের প্রভাব পুরাপুরি কার্যকরী হইতে হইলে উহার সহিত এন্‌জাইম-সহায়ক (co-enzyme) নামক অপেক্ষাকৃত ক্ষুদ্রতর কোন কোন অণুর উপস্থিতি প্রয়োজন হয়; সাধারণতঃ বিভিন্ন অজৈব আয়ন বা অ্যাডেনোসিন ডাইফসফেট বা ট্রাইফসফেট (Adenosine diphosphate or triphosphate) এন্‌জাইম-সহায়ক রূপে কার্য করে। (iii) কোন নির্দিষ্ট এন্‌জাইম কেবলমাত্র কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়াকেই প্রভাবিত করিতে সক্ষম; যে এন্‌জাইম ইক্ষুশর্করার বিভাজন ঘটায় তাহা মল্ট শর্করার বিভাজনে সক্ষম নাও হইতে পারে; সয়াবীনে উপস্থিত ইউ-রিয়েজ এন্‌জাইম ইউরিয়াকে আর্দ্রবিশ্লেষিত করে, কিন্তু মিথাইল ইউরিয়াকে করে না; ল্যাক্‌টিক ডিহাইড্রোজেনেস L-ল্যাকটিক অ্যাসিডকে জারিত করে, কিন্তু D-ল্যাকটিক অ্যাসিডকে করে না। (iv) এন্‌জাইম দ্বারা প্রভাবিত বিক্রিয়া কোন কোন পদার্থের উপস্থিতিতে ব্যাহত হয়; এই জাতীয় পদার্থকে এন্‌জাইম-বিষ বলা হয়। (v) সাধারণতঃ বিক্রিয়া-মাধ্যমের অ্যাসিড-মাত্রা, অর্থাৎ pH-এর কোন সুনির্দিষ্ট স্বল্প বিস্তারের ক্ষেত্রেই কেবল এন্‌জাইমের সক্রিয়তা প্রকাশ পায়; ইহা অপেক্ষা কম বা অধিক অ্যাসিড-মাত্রার ক্ষেত্রে এন্‌জাইম বিশেষ কার্যকরী হয় না।

এন্‌জাইমের রাসায়নিক প্রকৃতি : এন্‌জাইমের স্বরূপ কিছুকাল পূর্বে পর্যন্তও সম্পূর্ণ রহস্যাবৃত ছিল, কিন্তু ইদানীং প্রমাণিত হইয়াছে যে, এন্‌জাইম প্রকৃতপক্ষে সুনির্দিষ্ট প্রোটিন জাতীয় রাসায়নিক যৌগ। বেশ কিছুসংখ্যক এন্‌জাইম বিশুদ্ধ কেলাসিত আকারে পাওয়া সম্ভব হইয়াছে ; কয়েকটি এন্‌জাইমের আণবিক গঠনও নির্ধারণ করা গিয়াছে (যথা, ইনসুলিন) ; এমন কি, কয়েকটি এন্‌জাইম কৃত্রিমভাবে সংশ্লেষিত করাও সম্ভব হইয়াছে। এই প্রসঙ্গে বর্তমানে মার্কিন যুক্তরাষ্ট্রে কর্মরত ভারতীয় জৈব ও পলিমার রসায়নবিদ অধ্যাপক হরগোবিন্দ্‌ খোরানা কর্তৃক এন্‌জাইম-সহায়ক A-র সংশ্লেষণ সর্বাধিক উল্লেখযোগ্য ; প্রাণি-দেহের কোষের মধ্যে জারণক্রিয়ায় এই এন্‌জাইমটির ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ, এবং এই গবেষণার স্বীকৃতিস্বরূপ ডক্টর খোরানা 1968 খ্রীষ্টাব্দে শারীরতত্ত্ব ও চিকিৎসা-বিদ্যায় নির্দিষ্ট নোবেল পুরস্কার লাভ করেন।

বিজ্ঞান ও শিল্পে এন্‌জাইমের গুরুত্ব (Importance of Enzymes in Science and Industry) : জৈব পরিপাক ক্রিয়া, অর্থাৎ জীবদেহ কর্তৃক গৃহীত খাদ্য হইতে প্রাপ্ত শক্তি ও উহার বিভিন্ন অণুতে রূপান্তর একাধিক বিভিন্ন এন্‌জাইমের পর্যায়ক্রমিক বিক্রিয়ার মোট ফল, এবং জীববিদ্যা ও চিকিৎসাশাস্ত্রে এই বিষয়ক গবেষণার গুরুত্ব অপরিসীম। বিভিন্ন শিল্পপদ্ধতিও এন্‌জাইমের সক্রিয়তার উপর নির্ভরশীল। মদ, ভিনিগার, দই, চিজ্‌ ইত্যাদি এন্‌জাইমের সাহায্যে প্রস্তুতির সুপরিচিত উদাহরণ। ইহা ব্যতীত অনেক দ্রাবক ও উহাদের অন্তর্বর্তী যৌগ, যথা বিউটাইল অ্যালকোহল, অ্যামাইল অ্যালকোহল, অ্যাসেটিক অ্যাসিড, ল্যাকটিক অ্যাসিড, অ্যাসিটোন, ইত্যাদি শিল্পভিত্তিতে সন্ধানক্রিয়ার সাহায্যে প্রস্তুত করা হয়।

প্রশ্নমালা

1. উদাহরণ সহযোগে ব্যাখ্যা কর :—(ক) অনুঘটন, (খ) ঋণাত্মক অনুঘটন।

2. অনুঘটক-বিষ ও অনুঘটক-উদ্দীপক বলিতে কি বুঝায় ?

3. শিল্পগত গুরুত্বপূর্ণ কয়েকটি অনুঘটকীয় পদ্ধতি সম্পর্কে আলোচনা কর।

4. অনুঘটন ক্রিয়ার মূল বৈশিষ্ট্যাদি ব্যাখ্যা কর। নিম্নলিখিত অনুঘটকসমূহের শিল্পগত ব্যবহার সম্পর্কে সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ : আয়রন, নিকেল, প্ল্যাটিনাম।

5. অনুঘটন ক্রিয়া ব্যাখ্যার উদ্দেশ্যে যে সকল বিভিন্ন তত্ত্ব প্রচলিত আছে তাহাদের সম্পর্কে সংক্ষিপ্ত আলোচনা কর।

6. জীব-রাসায়নিক অনুঘটক হিসাবে এন্‌জাইমের ভূমিকা সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচনা কর।

দ্বাবিংশ অধ্যায়

আলোক-রসায়ন

(Photochemistry)

সাধারণ আলোচনা (General) : অনেক রাসায়নিক বিক্রিয়ার উপর আলোকের অতি গুরুত্বপূর্ণ প্রভাব লক্ষ্য করা যায় ; এই ধরণের বিক্রিয়া সম্পর্কে গবেষণা আলোক-রসায়নের অন্তর্গত। রাসায়নিক বিক্রিয়ার উপর আলোকের প্রভাব বহু বিভিন্ন ধরণের হইতে পারে, যথা—

(1) রাসায়নিক বিক্রিয়াটি অন্ধকার অপেক্ষা আলোকের উপস্থিতিতে অপেক্ষাকৃত অধিকতর দ্রুতগতিতে নিষ্পন্ন হইতে পারে (অনুঘটকীয় প্রভাব)।

(2) বিক্রিয়াটির সাম্যাবস্থার স্বাভাবিক অবস্থান পরিবর্তিত হইতে পারে (আলোক-নিশ্চল অবস্থা, পৃঃ ৪৯৭ দ্রষ্টব্য)।

(3) অন্ধকার অবস্থায় বিক্রিয়ার ফলে যে পদার্থ উৎপন্ন হইত, আলোকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি কোন ভিন্নতর পথে পরিচালিত হইয়া তাহা অপেক্ষা ভিন্ন কোন পদার্থ উৎপন্ন হইতে পারে।

(4) আলোকের প্রভাবে সম্পূর্ণ নূতন কোন বিক্রিয়া ঘটিতে পারে।

(1) যথা : $H_2 + Cl_2 \xrightarrow[\text{আলোক}]{\text{দৃশ্য বা অতিবেগুনী}} 2\,HCl$

যথা : $Br_2 + CH_3COOH \xrightarrow{\text{সূর্যালোক}} CH_2Br\,COOH + HBr$

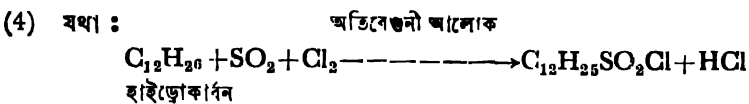
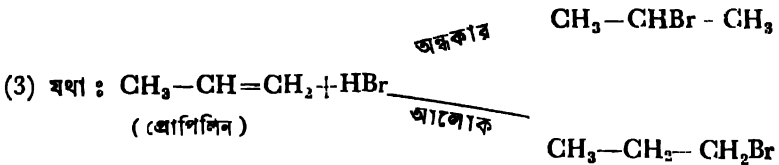
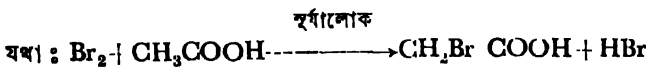
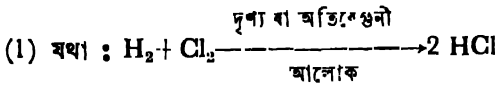
(3) যথা : $CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr$ (প্রোপিলিন)

অন্ধকার → $CH_3{-}CHBr{-}CH_3$

আলোক → $CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br$

(4) যথা :

$C_{12}H_{26} + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{অতিবেগুনী আলোক}} C_{12}H_{25}SO_2Cl + HCl$

হাইড্রোকার্বন

(3) নং বিক্রিয়াটি হইতে দেখা যাইতেছে, দ্বি-বন্ধনের সহিত HBr সংযোজনের ন্যায় অতি সাধারণ জৈব বিক্রিয়াটি আলোকের উপস্থিতিতে ভিন্নতর পথে পরিচালিত হয়। (4) নং বিক্রিয়াটি অতিবেগুনী রশ্মির প্রভাবে সংঘটিত অতি অস্বাভাবিক ধরণের একটি বিক্রিয়ার (অ্যালকোহলের সালফোনেশন) উদাহরণ।

আলোকের স্বরূপ (Nature of Light) : আলোক একপ্রকার তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ মাত্র এবং অন্যান্য সকল প্রকার তরঙ্গের ন্যায় আলোকেরও সুনির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্য আছে যাহা আলোকের বর্ণ অর্থাৎ বর্ণালীতে উহার অবস্থানের উপর নির্ভরশীল। বিভিন্ন প্রকার তড়িৎচুম্বকীয় তরঙ্গের তরঙ্গদৈর্ঘ্য বহু বিভিন্নরূপ হইতে পারে। 'কঠিন' এক্স-রশ্মির তরঙ্গদৈর্ঘ্য মোটামুটিভাবে এক অ্যাঙস্ট্রম মাত্র, কিন্তু রেডিওতরঙ্গের তরঙ্গদৈর্ঘ্য কয়েকশত মিটার পর্যন্ত হইতে পারে। সাধারণ দৃশ্য আলোক এই সুবিশাল বিস্তৃতির অতি সামান্য ভগ্নাংশ অধিকার করে মাত্র ; উহার তরঙ্গদৈর্ঘ্য মোটামুটিভাবে 4000Å (নীল) হইতে 8000Å (লাল) পর্যন্ত বিস্তৃত। দৃশ্য আলোক অপেক্ষা নিম্নতর তরঙ্গদৈর্ঘ্য (2000Å হইতে 4000Å) বিশিষ্ট আলোককে অতিবেগুনী রশ্মি এবং উচ্চতর তরঙ্গদৈর্ঘ্য (8000Å হইতে 10,000Å-এর কিছু বেশী) বিশিষ্ট আলোককে অবলোহিত রশ্মি বলা হয়।

λ=প্রায় 1Å		(4000--8000Å) দৃশ্য		λ=কয়েক শত মিটার
এক্স-রশ্মি	অতিবেগুনী	অবলোহিত	তাপীয় তরঙ্গ	রেডিও তরঙ্গ

আলোক-শক্তির পরিমাণ (Energy Content of Light) : উপরে যদিও বলা হইয়াছে যে, আলোক প্রকৃতপক্ষে একপ্রকার তড়িৎচুম্বকীয় তরঙ্গ মাত্র, কিন্তু আলোক-রসায়নের আলোচনাকালে উহাকে অতি ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র অগণিত শক্তি-কণিকার সমবায় হিসাবে গণ্য করা সর্বাপেক্ষা সুবিধাজনক; এইরূপ প্রতিটি শক্তি-কণিকাকে এক একটি ফোটন (photon) বা আলোক-কোয়াণ্টাম বলা হয়। আলোকের প্রতিটি কোয়াণ্টামে নিহিত শক্তির পরিমাণ হইল $h\nu$ (h ও ν যথাক্রমে প্ল্যাঙ্ক ধ্রুবক ও আলোকের কম্পাঙ্ক), অর্থাৎ

$$\text{আলোক-কোয়াণ্টামের শক্তি, } E = h\nu \quad \ldots \quad (22.1)$$

এই সমীকরণটি আলোক-রসায়নের সর্বপ্রধান সমীকরণ। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, কম্পাঙ্কের মান যত বেশী হইবে প্রতি কোয়াণ্টামে অন্তর্নিহিত শক্তিও তত বেশী হইবে। সুতরাং, বেগুনী রশ্মির এক একটি কোয়াণ্টামের শক্তি অন্য বর্ণের আলোক, যথা লাল আলোকের প্রতি কোয়াণ্টামের শক্তি অপেক্ষা অধিক, এবং এই কারণেই বেগুনী আলোকের আলোক-রাসায়নিক সক্রিয়তা সর্বাধিক। এই একই কারণে অতিবেগুনী আলোকের আলোক-রাসায়নিক সক্রিয়তা দৃশ্য আলোক অপেক্ষা বহুগুণ বেশী, এবং সূর্যালোক বা যে-কোন আলোক উৎসের অতিবেগুনী অংশকে অনেক সময় অ্যাক্টিনিক বা সক্রিয় রশ্মি বলা হয়। নিতান্তই

সৌভাগ্যের বিষয় যে, বায়ুমণ্ডলের অতি উচ্চস্তরে যে সামান্য পরিমাণ ওজোন বর্তমান তাহা সূর্য্যালোকের অতিমাত্রায় সক্রিয় অংশকে (2900Å অপেক্ষা কম তরঙ্গদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট আলোক) শোষণ করিয়া লয়; নতুবা এই আলোকের আলোক-রাসায়নিক প্রভাবের ফলে পৃথিবীপৃষ্ঠে জীবনের কোনরূপ অস্তিত্ব সম্ভব হইত না। চাঁদ ও অন্যান্য বিভিন্ন গ্রহে জীবনের কোনরূপ অস্তিত্ব না থাকার ইহা অন্যতম কারণ। অনেক বিজ্ঞানীর ধারণা যে SST (Supersonic transport) এবং Aerosol spray হইতে যথাক্রমে নির্গত নাইট্রোজেন অক্সাইড ও হ্যালোজেন যৌগগুলি এই ওজোন স্তর এমনভাবে ধ্বংস করিতেছে যে শীঘ্রই পৃথিবীতে জীবনের অস্তিত্ব বিপন্ন হইয়া উঠিবে। উপরন্তু, ব্যাপক দহনক্রিয়াজাত CO_2 বৃদ্ধির ফলে 'Green-House effect'-এ পৃথিবী অত্যধিক উত্তপ্ত হইয়া উঠিবে।

মোলার ভিত্তিতে আলোক-কোয়ান্টামের শক্তির পরিমাণ, অর্থাৎ $Nh\nu$-কে (N হইল অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা) বলা হয় **বিকীরণের আইনস্টাইন** একক; বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যের আলোকের ক্ষেত্রে ইহার মান নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইল। লক্ষ্য করিতে হইবে, বিকীরণের এক আইনস্টাইন এককের মান সাধারণ সক্রিয়করণ-শক্তির প্রায় সমান, এমন কি কোন কোন ক্ষেত্রে তদপেক্ষাও বেশী, এবং এই কারণেই কোন অণু এক কোয়ান্টাম আলোক শোষণ করিলে এমন সক্রিয় অবস্থায় উপনীত হয় যাহা বিক্রিয়ার পক্ষে অত্যন্ত অনুকূল।

বিকীরণের এক আইনস্টাইন এককের শক্তি

আলোকের প্রকৃতি	তরঙ্গদৈর্ঘ্য	$h\nu$ (আর্গ)	আইনস্টাইন $= Nh\nu$ (ক্যালরি)
অবলোহিত	10,000	1.99×10^{-12}	28,580
লাল	7,000	2.84×10^{-12}	40.830
কমলা	6,200	3.20×10^{-12}	46,100
হলুদ	5,800	3.42×10^{-12}	49,280
সবুজ	5,300	3.75×10^{-12}	53,930
নীল	4,700	4.23×10^{-12}	60,820
বেগুনী	4,200	4.73×10^{-12}	68.060
অতিবেগুনী	3,000	6.62×10^{-12}	95,280
অতিবেগুনী	2,000	9.93×10^{-12}	142,920
এক্স-রশ্মি	1	1.99×10^{-8}	285.8×10^{6}

আলোক শোষণের ফলে অণুর উত্তেজনা বৃদ্ধি (Light Absorption and Excitation of Molecules): নিম্নতম শক্তি-স্তরে অবস্থিত কোন অণু (অর্থাৎ, সাধারণ অণু, ১২৩ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) যদি এক কোয়ান্টাম আলোক শোষণ

করে, তাহা হইলে উহাকে বলা হয় উত্তেজিত অণু (*চিহ্নিত)। এই উত্তেজিত অণুটির ইলেকট্রন বিন্যাস পূর্বাপেক্ষা ভিন্ন হওয়ার ফলে উহার ভৌত ও রাসায়নিক ধর্ম (যথা, আকার ও প্রায়শঃই আকৃতি) নিম্নতম শক্তি-স্তরে অবস্থিত অণু অপেক্ষা এতদূর পরিবর্তিত হইয়া পড়ে যে উহাকে সম্পূর্ণ নূতন অণু হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে। এই উত্তেজিত অণুটির (ইলেকট্রনীয় ও কম্পনজনিত উত্তেজনার বিচারে) নিম্নলিখিত যে কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিতে পারে :—

(i) উত্তেজিত অণুটি প্রায় সঙ্গে-সঙ্গেই কোন নিম্নতর শক্তি-স্তরে নামিয়া গিয়া প্রতিপ্রভা-রূপ (fluorescence) আলোক বিকীরণ করিতে পারে।

(ii) উত্তেজিত অণুটি এমন কোন আপাতস্থায়ী অবস্থায় (metastable state) পরিবর্তিত হইতে পারে যাহা স্বয়ং অপেক্ষাকৃত দীর্ঘকাল ধরিয়া অনুপ্রভা-রূপ (phosphorescence) আলোক বিকীরণ করিতে পারে।

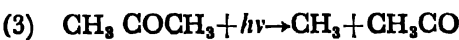
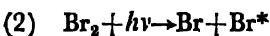
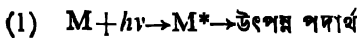
(iii) উত্তেজিত অণুটির অতিরিক্ত শক্তি আংশিক বা পুরাপুরিভাবে নিকটবর্তী অণুসমূহের তাপীয় শক্তিতে (অর্থাৎ, গতিশক্তিতে) পরিবর্তিত হইতে পারে।

(iv) আভ্যন্তরীণ শক্তির বিচারে উত্তেজিত অণুটি যেহেতু সক্রিয় অবস্থায় থাকে, অতএব উহা অপেক্ষাকৃত অনায়াসে রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করিতে পারে।

শেষোক্ত বিষয়টি আলোক-রসায়নের অন্তর্গত। (1) হয়, উত্তেজিত অণুটি সরাসরি বিক্রিয়ায় অংশ গ্রহণ করে ; (2) এবং (3) নয়, রাসায়নিক বিক্রিয়ার পূর্বে উত্তেজিত অণুটি পরমাণু ও মুক্ত-মূলকে বিভাজিত হইয়া যায়, যথা—

(1) $M + h\nu \rightarrow M^* \rightarrow$ উৎপন্ন পদার্থ

(2) $Br_2 + h\nu \rightarrow Br + Br^*$

(3) $CH_3\,COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3 + CH_3CO$

এই পরমাণু ও মুক্ত-মূলকসমূহ অতঃপর বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে এবং আলোক-রসায়ন প্রকৃতপক্ষে এই উত্তেজিত অণু, পরমাণু ও মূলকের রসায়ন মাত্র।

প্রতিপ্রভা (Fluorescence): এক কোয়াণ্টাম আলোক শোষণের ফলে উৎপন্ন উত্তেজিত অণুটি (সাধারণতঃ যাহার ইলেকট্রনীয় ও কম্পনজনিত উভয় প্রকার উত্তেজনাই বর্তমান) নিকটবর্তী অন্যান্য অণুর সহিত সংঘর্ষে লিপ্ত হইবার ফলে উহার কম্পন-জনিত উত্তেজনা কিছু পরিমাণে বিনষ্ট হয়, এবং উত্তেজিত অণুটি নিম্নতম ইলেকট্রনীয় স্তরে ফিরিয়া আসে (উত্তেজিত অণুর গড় আয়ুষ্কাল মোটামুটিভাবে 10^{-8} সেকেণ্ডের কাছাকাছি)। এই নিম্নতম ইলেকট্রনীয় স্তরেও

অণুটির সাধারণতঃ কিছু পরিমাণ কম্পন-জনিত উত্তেজনা অবশিষ্ট থাকে। এই দুইটি শক্তি-স্তরের শক্তির অন্তরফল প্রতিপ্রভারূপে বিকীরিত হয়, যাহা অতি অবশ্যই শোষিত শক্তি অপেক্ষা কম।

প্রতিপ্রভার অতি সাধারণ উদাহরণ হইল কোন কোন রঞ্জক পদার্থের দ্রবণ—যথা, ফ্লুয়োরেসিন (রঞ্জক পদার্থ) দ্রবণ সূর্যালোকে অতি তীব্র সবুজাভ প্রতিপ্রভা বিকীরণ করে ; সাধারণ লাল কালির (ইয়োসিন ধরণের রঞ্জক পদার্থ) সবুজ প্রতিপ্রভা সহজেই লক্ষণীয়।

অনুপ্রভা (Phosphorescence) : উত্তেজনার উৎস অপসারণের পরও অপেক্ষাকৃত দীর্ঘকাল ধরিয়া ধীরে ধীরে শক্তি বিকীরণকে অনুপ্রভা বলা হয় ; ইহাকে অনেক সময় '**মন্থর প্রতিপ্রভা**'ও বলে। অনুপ্রভা ও প্রতিপ্রভার উৎপত্তি মোটামুটি একইভাবে ঘটিয়া থাকে, একমাত্র পার্থক্য এই যে, প্রথমোক্ত ক্ষেত্রে 'উত্তেজিত' ইলেকট্রনটি কোনভাবে এমন একটি আপাতস্থায়ী উত্তেজিত অবস্থায় আবদ্ধ হইয়া পড়ে যাহার নিম্নতর স্তরে সরাসরি প্রত্যাবর্তনের সম্ভাব্যতা খুবই কম, এবং ইহার ফলে শক্তি বিকীরণ ও নিম্নতর শক্তি-স্তরে প্রত্যাবর্তন অতি ধীরে ধীরে ঘটে।

আলোক-রসায়নের দুইটি মূল সূত্র (Two Basic Laws of Photochemistry) : যেহেতু আলোক বহু বিভিন্ন ধরণের বিক্রিয়াকে প্রভাবিত করে এবং উহার ফলাফল রাসায়নিক ও গতীয় উভয় বিচারেই সাধারণতঃ অত্যন্ত জটিল হইয়া থাকে, সেই কারণে অতি সরল ধরণের আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার স্বরূপ উপলব্ধি করিতেও প্রাথমিক অবস্থায় যথেষ্ট দীর্ঘ সময় লাগিয়াছিল। বহু বিজ্ঞানী বহু প্রকল্প প্রস্তাব করেন এবং পরবর্তীকালে তাহার অধিকাংশই ভিত্তিহীন বলিয়া প্রতিপন্ন হয়, কিন্তু তন্মধ্যে দুইটি মাত্র প্রকল্প সকল আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই সর্বদা যথার্থ বলিয়া দেখা গিয়াছে এবং উহাদের অনেক সময় আলোক-রসায়নের প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্র হিসাবে উল্লেখ করা হয়। দ্বিতীয় সূত্রটিকে প্রায়শঃই আলোক-রাসায়নিক তুল্যতা সূত্র (Law of photochemical equivalence) বলা হয়। বিকীরণ ও পদার্থের পারস্পরিক ক্রিয়াবিক্রিয়া সম্পর্কিত আধুনিক জ্ঞানের পরিপ্রেক্ষিতে বিচার করিলে এই সূত্র দুইটির বক্তব্য-বিষয়ের মধ্যে কোনরূপ নূতনত্ব নাই এবং উহাদের কোন বিশেষ সূত্র হিসাবে গণ্য করা অপ্রয়োজনীয়। কিন্তু আলোক-রসায়নের ক্রমবিকাশে এই সূত্র দুইটিরই ঐতিহাসিক ভূমিকা ছিল এবং এই কারণে উহাদের বিষয়ে নিম্নে আলোচনা করা হইল।

(i) **আলোক-রসায়নের প্রথম সূত্রঃ এই সূত্রটি আপাতদৃষ্টিতে নিতান্তই স্বতঃসিদ্ধ এবং নিম্নলিখিত তথ্যটি প্রকাশ করে যে, শুধুমাত্র শোষিত আলোকই আলোক-রাসায়নিক বিচারে সক্রিয়।** এই সূত্রটিকে অনেক সময় **গ্রথাস-ড্রেপার আলোক-রাসায়নিক সূত্র** (Grothus-Draper Photochemical Law) বলা হয়। যদি কোন পদার্থ কোন নির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্যের আলোক শোষণ করে, কেবলমাত্র তখনই এই আলোকের আলোক-রাসায়নিক প্রভাব থাকা সম্ভব। আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার কলাকৌশল সম্পর্কিত আধুনিক জ্ঞানের পরিপ্রেক্ষিতে ইহা নিতান্তই স্বতঃসিদ্ধ বলিয়া মনে হওয়া স্বাভাবিক, কারণ আলোক শোষিত না হইলে কোনরূপ আণবিক উত্তেজনা সম্ভব নহে এবং ফলতঃ কোনরূপ আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়াও ঘটিতে পারে না। কোন পদার্থের মধ্য দিয়া আলোক পরিচালিত করিলেই যে উহা পদার্থটির উপর রাসায়নিক প্রভাব বিস্তার করিবে, এমন নহে; এই আলোক-শক্তি শোষণ করিয়া পদার্থটির আণবিক উত্তেজনা ঘটিলে তবেই আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিতে পারে।

(ii) **আইনস্টাইনের আলোক-রাসায়নিক তুল্যতা সূত্র** (আলোক-রসায়নের দ্বিতীয় সূত্র): এই সূত্রটির মূল বক্তব্য এই যে, **এক একটি অণু (বা পরমাণু) কর্তৃক এক কোয়ান্টাম আলোক-শক্তি, $h\nu$ শোষণের ফলে উত্তেজিত অণুর (বা পরমাণুর) উৎপত্তিই আলোক-রসায়নের মুখ্য পর্যায়।** মোট আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়াটি এই উত্তেজিত অণু বা পরমাণু-সমূহের পরবর্তী গৌণ রাসায়নিক বিক্রিয়ার মোট ফল মাত্র। আইনস্টাইন সূত্রটি উত্তেজিত অণু বা পরমাণু গঠনের মুখ্য পর্যায়টিকে নিয়ন্ত্রিত করে।

কোয়ান্টাম কার্যকারিতা (Quantum Efficiency): প্রতি কোয়ান্টাম আলোক শোষণের ফলে যতগুলি অণুর বিক্রিয়া ঘটে তাহাকে কোয়ান্টাম কার্যকারিতা বলা হয়, অর্থাৎ

$$\text{কোয়ান্টাম কার্যকারিতা, } \phi = \frac{\text{বিভাজিত অণুর সংখ্যা}}{\text{শোষিত কোয়ান্টাম সংখ্যা}}$$

আইনস্টাইনের আলোক-রাসায়নিক তুল্যতা সূত্র অনুযায়ী এক কোয়ান্টাম বিকীরণ একটিমাত্র অণুকে সক্রিয় করে। এই সক্রিয় বা উত্তেজিত অণুটির যদি বিভাজন ব্যতীত অপর কোনরূপ রাসায়নিক বিক্রিয়া না ঘটে, তাহা হইলে সকল আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান অবশ্যই একক (1) হওয়া উচিত।

কিন্তু গৌণ বিক্রিয়াদির ফলে কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান কদাচিৎ একক

হইয়া থাকে ; কোন কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উহার মান খুব কম, আবার কোন কোন বিক্রিয়ার কোয়ান্টাম কার্যকারিতা অত্যধিক বেশী। নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান হইতে লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, কোয়ান্টাম কার্যকারিতার তাত্ত্বিক একক (1) মান প্রায় কোন ক্ষেত্রেই লক্ষিত হয় না।

কোয়ান্টাম কার্যকারিতা

বিক্রিয়া	সুবেদী পদার্থ	তরঙ্গদৈর্ঘ্য, A	কোয়ান্টাম কার্যকারিতা (অণু/কোয়ান্টাম), ϕ
$2HI \quad H_2+I_2$ (গ্যাসীয়)	অনুপস্থিত	অতিবেগুনীর নিকটবর্তী	2 HI
$2HBr - H_2+Br_2$,,	,,	,,	2 HBr
$SO_2+Cl_2 - SO_2Cl_2$,,	,,	4200	1 Cl_2
$H_2+Cl_2 \quad 2HCl$,,	,,	4000 - 4360	10^5 HCl পর্যন্ত
$2O_3 \quad 3O_2$	Cl_2	4300	$2O_3$
অ্যানথ্রাসিন - ডাইঅ্যানথ্রাসিন	অনুপস্থিত	3140, 3650	0.48
$H_2O_2 \quad H_2O+\frac{1}{2}O_2$,,	,,	3100	7—80
$H_2C_2O_4$ (Oxalic acid) $- H_2O+CO+CO_2$	,,	2650	0.01
= ,, ,,	,,	3650	0.001
= ,, ,, (*)	(UO_2^{++})	2540—4550	0.5—0.6

(*) এই বিক্রিয়ার কোয়ান্টাম কার্যকারিতা এত স্থির থাকে যে, এইভাবে আলোকের শক্তির পরিমাণ পরিমাপ করা হয়।

আলোক-সুবেদীকরণ ও সুবেদী পদার্থ (Photo-sensitisation and Sensitisers) : আলোক-রসায়নের প্রথম সূত্র অনুযায়ী, কেবল শোষিত আলোকই আলোক-রাসায়নিক বিচারে সক্রিয়। কিন্তু অনেক ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে, কোন সিস্টেম স্বাভাবিক অবস্থায় আলোক বর্ণালীর যে অংশকে কিছুমাত্র শোষণ করিতে পারে না, অপর কোন ভিন্ন পদার্থের উপস্থিতিতে সিস্টেমটি ঐ আলোক দ্বারা রাসায়নিকভাবে প্রভাবিত হইতে পারে। সুবেদী পদার্থটি প্রথমে আলোক শোষণ করে এবং উহার মাধ্যমে সিস্টেমটিতে শক্তি সরবরাহ ঘটে। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, ওজোন আলোক-বর্ণালীর দৃশ্য অংশকে কিছুমাত্রও শোষণ করিতে পারে না বলিয়া উহার বিভাজন ক্রিয়ার উপর দৃশ্য আলোকের কোনরূপ প্রভাব নাই ; কিন্তু অতি সামান্য পরিমান ক্লোরিন (যাহা দৃশ্য আলোককে শোষণ করে)-এর উপস্থিতিতে ওজোন দৃশ্য আলোকের প্রভাবে

বিভাজিত হয়। এই ঘটনাকে বলা হয় **আলোক-সুবেদীকরণ** এবং যে পদার্থের উপস্থিতি হেতু (এই ক্ষেত্রে ক্লোরিন) আলোক-সুবেদীকরণ ঘটিয়া থাকে তাহাকে বলা হয় **সুবেদী** বা **আলোক-সুবেদী পদার্থ।**

আলোক-সুবেদীকরণের আরও দুইটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হইল, (i) মার্কারীর উপস্থিতিতে গ্যাসীয় H_2-র H পরমাণুতে আলোক-সুবেদী বিয়োজন, (ii) ইউরানিল আয়ন, UO_2^{++}-এর প্রভাবে অক্সালিক অ্যাসিড দ্রবণের আলোক-সুবেদী বিভাজন। প্রকৃতিতে আলোক-সুবেদীকরণের সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ দৃষ্টান্ত হইল আলোক-সংশ্লেষণ ক্রিয়ায় ক্লোরোফিলের আলোক-সুবেদী ভূমিকা (বিস্তারিত আলোচনা পরে দ্রষ্টব্য)। শিল্পে আলোক-সুবেদীকরণের ব্যবহারিক প্রয়োগের সর্বপ্রধান উদাহরণ হইল প্যানক্রোমেটিক ফিল্ম প্রস্তুতি; সাধারণ ফটোগ্রাফীর ফিল্মে সুবেদী পদার্থ হিসাবে কিছু কিছু রঞ্জক পদার্থ যুক্ত করিয়া এইরূপ ফিল্ম প্রস্তুত করা হয় যাহা দৃশ্য বর্ণালীর সকল অংশের দ্বারা প্রভাবিত হইয়া থাকে।

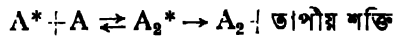
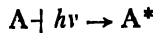
কয়েকটি আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার আঙ্গিক আলোচনা (Qualitative Discussion of Some Photochemical Reactions) : আলোকের প্রভাবে বহু বিভিন্ন ধরণের রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিয়া থাকে। অধিকাংশ বিক্রিয়াকে মোটামুটি দুইটি শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে। প্রথম ধরণের বিক্রিয়াসমূহে বিকারক অণুগুলি প্রথমে আলোকের প্রভাবে পরমাণু ও মূলকে বিয়োজিত হয় এবং অতঃপর উহাদের মধ্যে পর্যায়ক্রমিক বিভিন্ন বিক্রিয়া ঘটে। হ্যালোজন সংযোজন, আলোক-বিশ্লেষণ (photolysis), ইত্যাদি বিক্রিয়া এই শ্রেণীর অন্তর্গত। দ্বিতীয় ধরণের বিক্রিয়ায় বিকারক অণুসমূহ আলোক শোষণ করিয়া উত্তেজিত হয়, কিন্তু বিয়োজিত হয় না, এবং অতঃপর এই উত্তেজিত অণুটির সহিত নিকটবর্তী অন্যান্য অণুর পারস্পরিক বিক্রিয়া এমন পথে নিষ্পন্ন হয় যে-পথে অগ্রসর হইবার সম্ভাব্যতা সাধারণতঃ নিতান্তই স্বল্প। দ্বি-অণু গঠন এবং অনেক জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া (যথা, $C_6H_4O_2+2CH_3OH+h\nu \rightarrow C_6H_4(OH)_2+2HCHO$) এই শ্রেণীর অন্তর্গত। কয়েকটি সাধারণ আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পর্কে আঙ্গিকভাবে নিম্নে আলোচনা করা হইল।

(ক) জৈব যৌগের হ্যালোজেন-সংযোজন বিক্রিয়া : আলোকের প্রভাবে অনেক জৈব যৌগের হ্যালোজেন-সংযোজন বিক্রিয়া ঘটিয়া থাকে। প্রাথমিক পর্যায়ে হ্যালোজেন অণুটি পরমাণুতে বিয়োজিত হয় ($Cl_2+h\nu=Cl+Cl$; $Br_2+h\nu=Br+Br$) এবং এই পরমাণুগুলি অতঃপর সরাসরিভাবে বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে অথবা শৃঙ্খল বিক্রিয়ার উৎপত্তি ঘটায় (H_2+Cl_2 বিক্রিয়ার আলোচনা দ্রষ্টব্য)। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, হ্যালোজেনসমূহ দৃশ্য আলোক

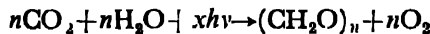
শোষণে সক্ষম বলিয়া উহা হ্যালোজেন-সংযোজন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে কার্যকরী হইয়া থাকে।

(খ) **অ্যানথ্‌্রাসিনের দ্বি-অণু গঠন বিক্রিয়া**ঃ অ্যানথ্‌্রাসিন এবং এই ধরণের অন্যান্য কোন কোন জৈব যৌগের দ্রবণকে অতিবেগুনী রশ্মিতে উন্মুক্ত রাখিলে উহাদের দ্বি-অণু গঠিত হয়। বিজ্ঞানীদের ধারণা এই যে, প্রাথমিক পর্যায়ে উত্তেজিত অ্যানথ্‌্রাসিন অণু উৎপন্ন হয় এবং উহা অতঃপর অন্যান্য অ্যানথ্‌্রাসিন অণুর সহিত গৌণ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে :

$$A + h\nu \rightarrow A^*$$

$$A^* + A \rightleftharpoons A_2^* \rightarrow A_2 + \text{তাপীয় শক্তি}$$

বিভিন্ন ধরণের দুইটি অণুর মধ্যেও এইরূপ বিক্রিয়া লক্ষ্য করা গিয়াছে। সিস্টেমটি অন্তিম অবস্থায় আলোকের সংস্পর্শে সাম্যাবস্থায় থাকে এবং এই কারণে এইরূপ সাম্যাবস্থাকে **আলোক-নিশ্চল অবস্থা** (Photostationary state) বলা হয়। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সাধারণ অবস্থায় এই বিক্রিয়াটির সাম্যাবস্থা যে-স্থানে থাকে, এই নূতন সাম্যাবস্থার অবস্থান তাহা অপেক্ষা ভিন্ন।

(গ) **আলোক-সংশ্লেষণ** (Photosynthesis) : উদ্ভিদ্ জগতে স্টার্চ গঠন সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ আলোক রাসায়নিক বিক্রিয়া। সূর্যালোকের উপস্থিতিতে সবুজ উদ্ভিদ্‌গাত্রের ক্লোরোফিলের অনুঘটন প্রভাবে বায়ুমণ্ডলীয় কার্বন ডাইঅক্সাইডের সহিত জলের বিক্রিয়ায় স্টার্চ উৎপন্ন হয় ; মোট সমীকরণটি নিম্নরূপ ঃ

$$nCO_2 + nH_2O + xh\nu \rightarrow (CH_2O)_n + nO_2$$

এই সমীকরণটির গুরুত্ব অপরিসীম, কারণ কেন্দ্রীন-ঘটিত শক্তি ব্যতীত অন্যান্য সকল ধরণের শক্তি এবং মানুষের আহার্যের অধিকাংশের ইহাই অন্তিম মূল উৎস। এই বিক্রিয়াটির আভ্যন্তরীণ স্বরূপ অদ্যাবধি বিশেষ স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব হয় নাই, কিন্তু ইদানীং বিভিন্ন আধুনিক প্রক্রিয়া, বিশেষতঃ **তেজস্ক্রিয় অনুসরণকারী পদার্থ** ব্যবহার করিয়া এই বিক্রিয়াটি সম্পর্কে বহু চমকপ্রদ ও আকর্ষণীয় তথ্যাদি জানা গিয়াছে ; তন্মধ্যে কয়েকটি নিম্নে আলোচনা করা হইল :—

(i) আলোক-সংশ্লেষণকালে যে অক্সিজেন বিমুক্ত হয় তাহার উৎস হইল জল (CO_2 নহে), সুতরাং এই বিক্রিয়াটিকে জল হইতে হাইড্রোজেন-অপসারণ বিক্রিয়া হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে।

(ii) যেহেতু জল বা কার্বন ডাইঅক্সাইড কোনটিই দৃশ্য আলোককে শোষণ করে না, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এই বিক্রিয়াটিতে ক্লোরোফিল **আলোক-সুবেদী পদার্থরূপে** কার্য করিতেছে। ক্লোরোফিল দৃশ্য বর্ণালীর লাল ও সবুজ

অংশকে শোষণ করে এবং এই উভয় শোষণ ক্রিয়াই আলোক-রাসায়নিক বিচারে সক্রিয়। সর্বাপেক্ষা অনুকূল অবস্থায় কার্বন ডাইঅক্সাইডের প্রত্যেকটি অণুর রাসায়নিক পরিবর্তনের জন্য পাঁচ হইতে ছয় কোয়ান্টাম আলোক শোষিত হয়। ইহা বিক্রিয়াটির শক্তি পরিবর্তন ঘটিত বিচারে কোয়ান্টাম কার্যকারিতার তাত্ত্বিক গণনাকৃত মানের সহিত যথেষ্ট সামঞ্জস্যপূর্ণ।

(iii) অনুসরণকারী পদার্থ হিসাবে তেজস্ক্রিয় কার্বন ডাইঅক্সাইড ($^{14}CO_2$) ব্যবহারে দেখা গিয়াছে যে, সিস্টেমটিকে আলোকের সংস্পর্শে আনিবার প্রায় সঙ্গে সঙ্গেই ফর্মাল্ডিহাইড, গ্লিসারালডিহাইড এবং এই ধরণের আরও বহু পদার্থ উৎপন্ন হয়। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, আলোক-সংশ্লেষণ বিক্রিয়াটি প্রকৃতপক্ষে বহুসংখ্যক বিক্রিয়ার মোট সমষ্টি মাত্র এবং এই বিক্রিয়াসমূহের প্রত্যেকটিই যথেষ্ট দ্রুতগতি বিক্রিয়া।

(ঘ) **ফটোগ্রাফী-ঘটিত বিক্রিয়া**ঃ ফটোগ্রাফীর ফিল্ম মূলতঃ জিলেটিনে সংবদ্ধ সিলভার হ্যালাইড (প্রধানতঃ AgBr) কেলাসের একটি স্তর মাত্র। আলোকের সংস্পর্শে ফিল্মের উপর আলোকিত বস্তুটির একটি **লীন প্রতিচ্ছবি** (latent image) সৃষ্টি হয় এবং **ডেভেলপিং** (developing) ও **ফিক্সিং** (fixing) প্রক্রিয়ার পর সাধারণ ফটোগ্রাফ পাওয়া যায়। আলোক সংশ্লেষণের ন্যায় এই ক্ষেত্রেও অসমসত্ত্ব সিস্টেমটির উপর আলোকের ক্রিয়া অদ্যাবধি পুরাপুরি বুঝা সম্ভব হয় নাই। বিজ্ঞানীদের ধারণা এই যে, সম্ভবতঃ প্রাথমিক পর্যায়ে একটি ব্রোমাইড আয়ন এক কোয়ান্টাম আলোক শোষণ করিয়া ব্রোমিন পরমাণু ও ইলেকট্রন উৎপন্ন করে ($Br^- + h\nu = Br + e$)। ব্রোমিন পরমাণুটি অতঃপর জিলেটিনের সহিত বিক্রিয়ার ফলে অপসারিত হয়। ইলেকট্রনটি AgBr কেলাসের অভ্যন্তরে মোটামুটিভাবে সচল অবস্থায় থাকিয়া যায় এবং অবশেষে সিলভার আয়নের সহিত মিলিত হইয়া নিস্তড়িৎ সিলভার পরমাণু উৎপন্ন করে। সুতরাং আলোকের প্রভাবে ফটোগ্রাফীর ফিল্মের কোন কোন স্থানে সিলভার দানা বাঁধে এবং ডেভেলপিং প্রক্রিয়ায় ব্যবহৃত বিজারক পদার্থটি এই বিজারণ প্রক্রিয়াটিকে সম্পূর্ণ করে; ইহার ফলে ফিল্মের যে অংশে আলোক পড়িয়াছে সেই স্থানে ধাতব সিলভারের কালো দাগ সৃষ্টি হয়। ফিক্সিং প্রক্রিয়ায় ব্যবহৃত 'হাইপো' দ্রবণটি অপরিবর্তিত সিলভার ব্রোমাইডকে দ্রবীভূত করিয়া 'নেগেটিভ' উৎপন্ন করে। অবশ্য, সিলভার ব্রোমাইড দৃশ্য বর্ণালীর কেবল নীল অংশের প্রতি অনুভূতিশীল এবং এই কারণে আগেকার দিনের ফটোগ্রাফীতে লাল এবং লাল ধরণের বর্ণ কালো দেখাইত। আধুনিক প্যানক্রোমেটিক ফিল্মে আলোক-সুবেদী পদার্থরূপে এমন কিছু কিছু রঞ্জক পদার্থ ব্যবহার করা হয় যাহা সিলভার ব্রোমাইড কেলাসকে দৃশ্য বর্ণালীর সকল অংশের

প্রতি অনুভূতিশীল করিয়া তোলে এবং ইহার ফলে যে বস্তুর ফটো লওয়া হয় খালি চোখে তাহাতে বিভিন্ন বর্ণের গাঢ়ত্বের যেরূপ তারতম্য লক্ষিত হয় অন্তিম ফটোগ্রাফেও তাহা মোটামুটি একইভাবে ধরা পড়ে। উপযুক্ত আলোক-সুবেদী পদার্থ ব্যবহার করিয়া অবলোহিত ফটোগ্রাফি, অর্থাৎ দৃশ্য আলোকের অনুপস্থিতিতে ফটো তোলাও সম্ভব হইয়াছে।

আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার মাত্রিক আলোচনা (Quantitative Study of Photochemical Reactions): পরমাণু ও মুক্ত-মূলকের (free radical) রসায়নে আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার সবিশেষ গুরুত্বহেতু ইদানীং গ্যাসীয় ও দ্রবণ অবস্থায় (এমন কি, কোন কোন ক্ষেত্রে কঠিন অবস্থায়ও) এই ধরণের বহু বিক্রিয়ার মাত্রিক বৈশিষ্ট্য সম্পর্কে যথেষ্ট উল্লেখযোগ্য গবেষণা করা হইয়াছে। বস্তুতঃপক্ষে, পরমাণু ও মুক্ত-মূলক গঠন এবং উহাদের রাসায়নিক বিক্রিয়া পর্যালোচনা করার সর্বাপেক্ষা সরল ও সুনিশ্চিত উপায় হইল আলোক-রাসায়নিক সক্রিয়করণ। যথা, অ্যাসিটোন বাষ্পের উপর অতিবেগুনী রশ্মির প্রভাবে অ্যাসিটোন অণুটি দুইটি মূলকে বিভাজিত হইয়া যায় ($CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3 + CH_3CO$); সুতরাং এই সিস্টেমের রসায়ন প্রকৃতপক্ষে মিথাইল ও অ্যাসিটাইল মূলকের রসায়ন মাত্র। অনুরূপভাবে, মার্কারির উপস্থিতিতে হাইড্রোজেন অণুর আলোক-সুবেদী বিয়োজনে অতি সহজেই হাইড্রোজেন পরমাণু উৎপন্ন হয় এবং এই পরমাণুর রাসায়নিক বিক্রিয়া অতঃপর পর্যালোচনা করা সম্ভব। আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাহায্যে এইভাবে কয়েক শতপ্রকার মুক্ত পরমাণু ও মূলক উৎপন্ন করা হইয়াছে এবং উহাদের রাসায়নিক বিক্রিয়াদি (প্রায়শঃই অত্যধিক জটিল) সম্পর্কে গবেষণা করা হইয়াছে। নিম্নে হ্যালোজেন-ঘটিত সরল ধরণের দুইটি আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পর্কে আলোচনা করা হইল।

(ক) হাইড্রোজেন আয়োডাইডের বিভাজন: বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, এই বিক্রিয়াটি এবং HBr-এর অনুরূপ বিভাজন বিক্রিয়ার কোয়াণ্টাম কার্যকারিতার মান হইল দুই (অর্থাৎ, $\phi = 2$)। বিক্রিয়াটি নিম্নলিখিত পর্যায়ে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে।

(*i*) $HI + h\nu = H + I$.........বিক্রিয়ার হার=আলোকের প্রকৃত প্রাবল্য

(*ii*) $H + HI = H_2 + I$..........বিক্রিয়ার হার$=k_2[H][HI]$

(*iii*) $I + I + M = I_2$............বিক্রিয়ার হার$=k_3[I]^2$

তত্ত্বীয় গণনা করিলে উপরের অন্তর্ধাপ হইতে ইহা সহজেই দেখান যায় যে:—

মোট বিক্রিয়ার হার (স্থির অবস্থায়) = 2 Intensity (প্রকৃত মান)। প্রথম

বিক্রিয়াটিতে খুব সম্ভবতঃ একটি সাধারণ হাইড্রোজেন পরমাণু (নিম্নতম শক্তি-স্তরে অবস্থিত) এবং একটি 'উত্তেজিত' আয়োডিন পরমাণু উৎপন্ন হয়, এবং হাইড্রোজেন পরমাণুটি অতঃপর অপর কোন HI অণুর সহিত বিক্রিয়া করে ((ii) নং বিক্রিয়া)। এইরূপ ব্যাখ্যা বিক্রিয়াটির পরীক্ষামূলক গতীয় বৈশিষ্ট্য ও কোয়ান্টাম কার্য-কারিতার মানের (দুই) সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ।

(খ) **হাইড্রোজেন-ক্লোরিন বিক্রিয়া ঃ** ক্লোরিন যে আলোককে শোষণ করে, (সবুজ বা তদপেক্ষা উচ্চতর কম্পাঙ্কযুক্ত আলোক) হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের মিশ্রণকে সেই আলোকে উন্মুক্ত রাখিলে অত্যন্ত দ্রুতগতিতে উহাদের পারস্পরিক বিক্রিয়া ঘটে, এমন কি অনেক সময় প্রবল বিস্ফোরণ ঘটিতেও দেখা যায়। এই বিক্রিয়াটির কোয়ান্টাম কার্যকারিতার (ϕ=উৎপন্ন HCl অণুর সংখ্যা ও শোষিত আলোক কোয়াণ্টামের সংখ্যার অনুপাত) মান অত্যধিক, অনেক ক্ষেত্রে প্রায় এক লক্ষ বা তদপেক্ষাও বেশী। ইদানীং প্রমাণিত হইয়াছে যে, এই বিক্রিয়াটি প্রকৃতপক্ষে শৃঙ্খল বিক্রিয়া ঃ

(i) $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl$ .... প্রারম্ভ

(ii) $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$
(iii) $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ } ...... শৃঙ্খলের ব্যাপ্তি

(iv) $Cl + Cl +$ তৃতীয় বস্তু $\rightarrow Cl_2$ ... শৃঙ্খলের সীমিতকরণ

আলোকের প্রভাবে (i) নং বিক্রিয়া অনুযায়ী প্রথমে ক্লোরিন পরমাণু উৎপন্ন হয়। ক্লোরিন পরমাণু অতঃপর অতিদ্রুত একটি হাইড্রোজেন অণুর সহিত বিক্রিয়া করিয়া HCl ও একটি হাইড্রোজেন পরমাণু উৎপন্ন করে ((ii) নং বিক্রিয়া), এবং, এই হাইড্রোজেন পরমাণুটির সহিত অতিদ্রুত একটি ক্লোরিন অণুর বিক্রিয়ায় HCl ও একটি ক্লোরিন পরমাণু উৎপন্ন হয় ((iii) নং বিক্রিয়া)। সুতরাং, (ii) ও (iii) নং বিক্রিয়া দুইটি একটি বিক্রিয়া-চক্রকে সম্পূর্ণ করে, অর্থাৎ একটি ক্লোরিন পরমাণু লইয়া শুরু করিলে দুই অণু HCl উৎপন্ন হইবার পর পুনরায় অপর একটি ক্লোরিন পরমাণু ফিরিয়া পাওয়া যায়। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এইরূপ শৃঙ্খল বিক্রিয়া মাত্রাহীনভাবে অনির্দিষ্টকাল চলিতে পারে, অর্থাৎ এক কোয়ান্টাম আলোক বহুসংখ্যক H_2 ও Cl_2 অণুর রাসায়নিক সংযোগ ঘটাইতে পারে। অবশ্য বিক্রিয়া-আধারের গাত্র অথবা কোন নিষ্ক্রিয় অণু ইত্যাদির ন্যায় কোন তৃতীয় বস্তুর উপস্থিতিতে কিছু কিছু ক্লোরিন পরমাণুর পারস্পরিক মিলনের ফলে উহারা শৃঙ্খলের ব্যাপ্তিতে আর অংশ গ্রহণ করিতে পারে না (এই অতিমাত্রায় তাপ-উদ্‌গারী বিক্রিয়াটিতে উদ্ভূত তাপ অপসারণের

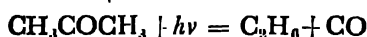
জন্যই তৃতীয় বস্তুটির প্রয়োজন)। অক্সিজেনের উপস্থিতি এই বিক্রিয়াটির পক্ষে ক্ষতিকারক, কারণ উহা $H+O_2=HO_2$ বিক্রিয়া দ্বারা H-পরমাণু অপসারণ করিয়া শৃঙ্খলের ব্যাপ্তিতে বিঘ্ন ঘটায়। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সিস্টেমে হাইড্রোজেন ও ক্লোরিন পরমাণুর অতি স্বল্প কিন্তু সুনির্দিষ্ট কোন গাঢ়ত্ব সর্বদাই বজায় থাকে এবং এই কারণে উহাদের এই অবস্থাকে বলা হয় **স্থির অবস্থা বা নিশ্চল অবস্থা** (steady state)।

বিক্রিয়াটির আভ্যন্তরীণ কলাকৌশলের উল্লিখিতরূপ ব্যাখ্যার ভিত্তিতে তত্ত্বগত-ভাবে প্রতিপন্ন করা হইয়াছে যে,

$$\text{HCl-এর উৎপাদন হার}, \frac{dHCl}{dt} \propto [H_2]\sqrt{\phi} \times \text{প্রাবল্য}$$

পরীক্ষাগত ত্রুটি সাপেক্ষে বাস্তব ফলাফল ইহার সহিত যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ :

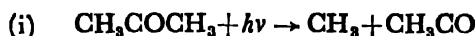
(গ) **অ্যাসিটোনের আলোক-বিশ্লেষণ**ঃ অ্যাসিটোন বাষ্পকে প্রায়-অতি-বেগুনী আলোকে (3300Å বা স্বল্পতর তরঙ্গদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট) উপস্থাপিত করিলে উহা বিভাজিত হয়; মূল বিক্রিয়াটি নিম্নলিখিতরূপ :

$$CH_3COCH_3 + h\nu = C_2H_6 + CO$$

এই বিক্রিয়াটির কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান এক অপেক্ষা অনেক কম (প্রায় 1/6), ইহার কারণ, মূল বিক্রিয়াটি (i), (ii) ও (iii) নং সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত পথে নিষ্পন্ন হইলেও মুক্ত-মূলকসমূহের বেশ কিছু অংশ (iv) নং সমীকরণ অনুযায়ী বিক্রিয়া করিয়া পুনরায় অ্যাসিটোন উৎপন্ন করে। ইহা ব্যতীত, শোষিত প্রত্যেক আলোক কোয়ান্টামই অ্যাসিটোন অণুকে বিয়োজিত করিতে সমর্থ হয় না, কারণ প্রায় ক্ষেত্রেই C=O মূলক দ্বারা শোষিত শক্তি পুরাপুরিভাবে C—C বন্ধনে সীমাবদ্ধ থাকিবার সুযোগ পায় না।

(i) $CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3 + CH_3CO$

(ii) $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$

(iii) $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$

(iv) $CH_3CO + CH_3 \rightarrow CH_3COCH_3$

পুনর্মিলন-ঘটিত এই (iv) নং বিক্রিয়ার ফলেই কোয়ান্টাম কার্যকারিতা হ্রাস পায়।

মিথাইল আয়োডাইডের আলোক বিশ্লেষণ বিক্রিয়ায় এই প্রকার পুনর্মিলনের গুরুত্ব আরও বেশী; এই শেষোক্ত বিক্রিয়ার কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান প্রায় 1/100। মূল বিক্রিয়াটি যদিও $CH_3I + h\nu \rightarrow CH_3 + I$, কিন্তু উৎপন্ন CH_3 ও I অন্যান্য বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ না করিয়া প্রধানতঃ পরস্পর পুনর্মিলিত হইয়া

CH_3I গঠন করে এবং এই কারণেই কোয়াণ্টাম কার্যকারিতার মান এত কম হইয়া থাকে।

আলোক রাসায়নিক বিক্রিয়ার সর্বব্যাপকতা (Universality of Photochemical Reactions) : পূর্বেই দেখান হইয়াছে যে, আলোক কোয়াণ্টামের মান ($Nh\nu$) অনেক ক্ষেত্রেই সক্রিয়করণ শক্তির (E) সহিত তুলনীয় এবং অতি-বেগুনী আলোকের ক্ষেত্রে বন্ধন-শক্তির সমপর্য্যায়ভুক্ত। সুতরাং, কোন অণু এক কোয়াণ্টাম আলোক শোষণ করিলে এই শোষিত শক্তি রাসায়নিক বন্ধনের কম্পন শক্তিতে রূপান্তরিত হইয়া বন্ধনটি বিভাজিত হইবার যথেষ্ট সম্ভাবনা দেখা দেয় এবং সেই জন্যই আলোকের (অনেক সময়ে সক্রিয় অণু বা মূলক সৃষ্টির মাধ্যমে) রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটাইবার ক্ষমতা অত্যন্ত সর্বব্যাপক। বস্তুতঃ এই সব ক্ষণস্থায়ী মুক্ত মূলকের সম্বন্ধে জ্ঞান লাভ করিবার একটি অত্যাধুনিক পদ্ধতি—যাহাকে ফ্ল্যাশ আলোক-বিভাজন (Flash Photolysis) বলা হয়— UV-আলোকের এই ক্ষমতার উপর প্রতিষ্ঠিত। প্রায় 10^{-1} সেকেণ্ড স্থায়ী UV-আলোকের ফ্ল্যাশ পর্য্যায়ক্রমে গ্যাসটির মধ্য দিয়া পাঠান হয় ও মধ্যবর্তী অন্ধকার সময়ে সিস্টেমের আলোক বর্ণালীর ক্রমাগত ফটো লওয়া হয়। ইহা দ্বারা বিভাজিত অণু ও মূলকসমূহের রাসায়নিক প্রকৃতি সম্বন্ধে বহুপ্রকার তথ্য জানা যায়। উপরন্তু গত দশ পনের বৎসর ধরিয়া পরীক্ষাগার ও শিল্প, উভয় ক্ষেত্রেই বহু প্রকার জৈব-রাসায়নিক সংশ্লেষণ, সৌর শক্তি সংরক্ষণ, তথ্যস্মরণ-কোষ (photochemical memory device)—ইত্যাদিতে আলোক রসায়নের সাহায্য লওয়া হইতেছে ও এই প্রকার প্রয়োগ পদ্ধতি ক্রমাগত বৃদ্ধি পাইতেছে।

প্রশ্নমালা

1. টীকা লিখ :—(i) কোয়াণ্টাম কার্যকারিতা, (ii) আলোক-সুবেদী পদার্থ, (iii) আলোক-সংশ্লেষণ, (iv) ফটোগ্রাফীয় ফিল্মের আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া (v) শৃঙ্খল বিক্রিয়া, (vi) প্রতিপ্রভা ও অনুপ্রভা, এবং (vii) আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার সার্বজনীনতা।

2. আলোকের প্রভাবে হাইড্রোজেন ব্রোমাইডের উৎপত্তি ও বিভাজন বিক্রিয়া সম্পর্কে আলোচনা কর।

3. কোয়াণ্টাম কার্যকারিতা সম্পর্কে সবিশেষ উল্লেখসহ হাইড্রোজেন-ক্লোরিন আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়াটি সম্পর্কে আলোচনা কর।

পঞ্চম খণ্ড

পৃষ্ঠতল রসায়ন

(SURFACE CHEMISTRY)

About one-half of the universe is believed to exist in the form of particles."

—Clyde Orr

(Fine Particle Measurement)

ত্রয়োবিংশ অধ্যায়

অধিশোষণ এবং অন্যান্য আন্তঃতলীয় ঘটনা

(Adsorption and Other Interfacial Phenomenon)

সূচনা (Introduction) : অ্যামোনিয়া গ্যাসপূর্ণ কোন আবদ্ধ পাত্রে একখণ্ড নারিকেল-চারকোল প্রবেশ করাইলে দেখা যায়, চারকোল খণ্ডটি যথেষ্ট পরিমাণ অ্যামোনিয়া দ্রুত টানিয়া লয়। শুধু অ্যামোনিয়া নহে, বস্তুতঃপক্ষে যে-কোন গ্যাসই চারকোল দ্বারা অল্পাধিক পরিমাণে এইভাবে গৃহীত হয়; কয়েকটি গ্যাসের ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষালব্ধ ফলাফল নিম্নে প্রদত্ত হইল।

গ্যাস	1 সি. সি চারকোল দ্বারা অধিশোষিত গ্যাসের আয়তন	
	0 C	—85 C
আর্গন	12	175
অক্সিজেন	18	250
কার্বন মনক্সাইড	21	190
নাইট্রোজেন	15	155
হাইড্রোজেন	4	135
হিলিয়াম	2	15

পরীক্ষা দ্বারা সহজেই প্রমাণ করা যায় যে, গৃহীত গ্যাসটি চারকোলের কেবল উপরিতলেই আবদ্ধ থাকে, উহার অভ্যন্তরে প্রবেশ করে না। সর্বাধিক সহজ প্রমাণ এই যে, ঐ একই চারকোল খণ্ডটিকে যদি অধিকতর সূক্ষ্মভাবে বিচূর্ণ করিয়া প্রতি একক ভরের জন্য পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি করা হয়, তাহা

হইলে উহা আরও বেশী পরিমাণ গ্যাস শোষণ করিতে সমর্থ হয়। কোন পদার্থের উপরিতলে অপর কোন পদার্থের (এই ক্ষেত্রে, গ্যাসীয় পদার্থ) এইভাবে কেন্দ্রীভূত হওয়ার পদ্ধতিকে বলা হয় **অধিশোষণ** (Adsorption)। সুতরাং, অধিশোষণ একপ্রকার পৃষ্ঠতল-সম্পর্কিত ঘটনা এবং এই কারণে উহা যথেষ্ট দ্রুতগতি পদ্ধতি ; পক্ষান্তরে, সাধারণ শোষণক্রিয়া (Absorption) মন্থরগতি পদ্ধতি, কারণ এই ক্ষেত্রে শোষিত পদার্থটি শোষক পদার্থের অভ্যন্তরে পরিব্যাপিত হয়। পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল যত বৃদ্ধি পাইবে অধিশোষণের মাত্রা স্বভাবতঃই তত বৃদ্ধি পাইবে, এবং এই কারণেই অতি সূক্ষ্ম রন্ধ্রীয় (porous) কঠিন পদার্থ অতি উত্তম অধিশোষক হিসাবে কার্য করে, যথা চারকোল, সিলিকা জেল, কিসেল্‌গুড় ও বেণ্টোনাইট জাতীয় মৃত্তিকা, ইত্যাদি ; প্রতি গ্রাম সক্রিয় চারকোলের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল প্রায় 100 হইতে 900 বর্গমিটার (1/5 Acre) (অর্থাৎ, এক একরের এক-পঞ্চমাংশের অধিক)।

শুধু গ্যাসই নহে, তরল পদার্থ এবং দ্রবণস্থিত বিভিন্ন পদার্থও উপযুক্ত অধিশোষক পদার্থে অধিশোষিত করা যাইতে পারে ; চারকোল দ্বারা শর্করা (চিনি) দ্রবণের বর্ণ অন্তর্হিতকরণ ইহার দৃষ্টান্ত।

নামকরণ (Nomenclature) **:** যে পদার্থের পৃষ্ঠতলের উপর গাঢ়ত্বের বৃদ্ধি ঘটে তাহাকে বলা হয় অধিশোষক পদার্থ (Adsorbent) (যথা, উল্লিখিত উদাহরণের ক্ষেত্রে চারকোল), পৃষ্ঠতলের উপর যে পদার্থটি গৃহীত হয় তাহাকে বলা হয় অধিশোষিত পদার্থ (Adsorbate) এবং ভিন্ন দশা দুইটির মধ্যবর্তী যে সাধারণ তলে অধিশোষিত অণুর গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি ঘটে তাহাকে বলা হয় আন্তঃ-তল (Interface)।

দুই প্রকার অধিশোষণ (Two Types of Adsorption) **:** বিজ্ঞানীদের ধারণা, অধিশোষণ ক্রিয়ায় দুই প্রকার বল ক্রিয়া করে। প্রথম প্রকার বল হইল মৃদু ভ্যান-ডার-ওয়াআলস্ বল (৬৭ পৃষ্ঠা), যাহার প্রভাবে গ্যাসীয় অণুসমূহ তরলে ঘনীভূত হয়। যে ধরণের অধিশোষণ ক্রিয়া এই জাতীয় বলের প্রভাবে নিষ্পন্ন হয় তাহাকে বলা হয় **ভৌত অধিশোষণ** (Physical Adsorption)। দ্বিতীয় প্রকার বল প্রথমোক্ত বল অপেক্ষা অনেক অধিক শক্তিশালী এবং যে বলের প্রভাবে বিভিন্ন পরমাণুর মধ্যে রাসায়নিক সংযোগ ঘটিয়া থাকে এই বল অনেকাংশে তাহার অনুরূপ। এই জাতীয় বলের প্রভাবে সংঘটিত অধিশোষণ ক্রিয়াকে বলা হয় **রাসায়নিক অধিশোষণ** (Chemisorption) বা **সক্রিয় অধিশোষণ** (Activated Adsorption) ; কারণ, এই জাতীয় অধিশোষণ

ক্রিয়ায় যথেষ্ট অধিক মানের সক্রিয়করণ-শক্তি (E) প্রয়োজন হয় (ইহার পরীক্ষাগত তাৎপর্য এই যে, তাপমাত্রার পরিবর্তনের সঙ্গে অধিশোষণের হার যথেষ্ট উল্লেখযোগ্যরূপে পরিবর্তিত হয়)। উল্লিখিত দুই প্রকার অধিশোষণ ক্রিয়া সম্পর্কে নিম্নে মোটামুটি বিশদভাবে আলোচনা করা হইল।

ভৌত অধিশোষণ (Physical Adsorption) : ভৌত অধিশোষণ ক্রিয়ার বৈশিষ্ট্যসূচক লক্ষণসমূহ নিম্নে প্রদত্ত হইল :

(*i*) স্বাতন্ত্র্যতার অভাব : পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, এইরূপ অধিশোষণ ক্রিয়া মৃদু ধরণের আন্তঃ-আণবিক ভ্যান-ডার-ওয়াআলস্ বলের প্রভাবে ঘটিয়া থাকে। যেহেতু যে-কোন দুইটি পদার্থের মধ্যেই এইরূপ বল বর্তমান, অতএব এই জাতীয় অধিশোষণে কোন নির্দিষ্ট পদার্থের পৃষ্ঠতল যে কেবলমাত্র কয়েকটি বিশেষ বিশেষ গ্যাসকেই আকর্ষণ করিবে তাহা নহে, গ্যাস অথবা কঠিন পদার্থটির প্রকৃতিব উপর ইহা বিশেষ নির্ভর করে না।

(*ii*) তাপমাত্রার প্রভাব : অতি নিম্ন তাপমাত্রায়ও ভৌত অধিশোষণ ক্রিয়া যথেষ্ট সুদৃঢ়ভাবে ঘটিয়া থাকে। ইহার কারণ সহজেই বোঝা যায়। প্রথমতঃ, অধিশোষণ একটি তাপ-উদ্গারী বিক্রিয়া, সুতরাং ল্য শাতেলিয়ে র নীতি (পৃঃ ৩১৬) অনুসারে তাপমাত্রা হ্রাসেব সহিত অধিশোষণের মাত্রা বৃদ্ধি পাইবে। উপরন্তু যেহেতু ভৌত অধিশোষণের চালক বল (ভ্যান-ডার ওয়ালস্ শক্তি) গ্যাসকে তরলীভূত করে, সুতরাং নিম্ন তাপমাত্রায় এই বলের ক্রিয়া বৃদ্ধি পাইবে। দ্বিতীয়তঃ, যেহেতু সক্রিয়করণ শক্তির মান এ ক্ষেত্রে প্রায় শূন্য ($E \simeq 0$) সেজন্য নিম্ন তাপ-মাত্রাতেও অধিশোষণের হার বিশেষ কমে না।

(*iii*) চাপের প্রভাব : চাপবৃদ্ধি যেহেতু তরলীকরণের পক্ষে অনুকূল, অতএব, চাপের সহিত ভৌত অধিশোষণ স্বভাবতঃই বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। সম্পৃক্ত চাপের নিকটবর্তী অবস্থায় (অর্থাৎ, P/P_0 একক মানের প্রতি অগ্রসবমান) বহুস্তরীয় অধিশোষণ শুরু হয় এবং ইহার ফলে চাপ বৃদ্ধি করিলে অধিশোষণ অতি দ্রুত বৃদ্ধি পাইতে চেষ্টা বরে। উপবন্ত, যেহেতু কৈশিক নলের অভ্যন্তরে যে-কোন তরলের পৃষ্ঠতলের বক্রতাহেতু বাষ্পচাপের মান স্বাভাবিক বাষ্পচাপ অপেক্ষা বেশী হইয়া থাকে, সেহেতু অধিশোষকের সূক্ষ্ম ছিদ্রের মধ্যে গ্যাসের তরলীভবন যথেষ্ট অধিক মাত্রায় ঘটিয়া থাকে ; ইহাকে কৈশিক তরলীভবন (capillary condensation) বলা হয়।

(*iv*) গ্যাসের প্রকৃতি : গ্যাসকে তরলে রূপান্তরকারী আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ বল যেহেতু ভৌত অধিশোষণের মূল কারণ, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, যে

গ্যাস যত সহজে তরলীভবনযোগ্য (অর্থাৎ, স্ফুটনাংক যত বেশী) তাহার ভৌত অধিশোষণের মাত্রা তত বেশী।

(৮) অধিশোষণ-তাপ : ভৌত ও রাসায়নিক উভয় প্রকার অধিশোষণেই তাপ উদ্ভূত হইয়া থাকে, কিন্তু ভৌত অধিশোষণের তাপ রাসায়নিক অধিশোষণের তাপ অপেক্ষা সাধারণতঃ অনেক কম, মোটামুটিভাবে 5000 ক্যালোরি/মোল বা উহার কাছাকাছি ; এই মান বাষ্পীভবন-তাপের সহিত তুলনীয়।

ভৌত অধিশোষণের উদাহরণ (Examples of physical Adsorption) : ভৌত অধিশোষণের সর্বাপেক্ষা উল্লেখযোগ্য দৃষ্টান্ত হইল তরল-নাইট্রোজেন-তাপমাত্রার নিকটবর্তী অবস্থায় অভ্র বা আবরণের উপর নাইট্রোজেনের অধিশোষণ। সক্রিয় কার্বন-ঘটিত অধিশোষণ অনেকাংশই ভৌত অধিশোষণ (যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় কার্বন-গাত্রের সূক্ষ্ম ছিদ্রে অধিশোষিত গ্যাসের অধিকাংশেরই কৈশিক তরলীভবন ঘটে) এবং কোন কোন ক্ষেত্রে উহার সহিত রাসায়নিক অধিশোষণেরও সংমিশ্রণ ঘটে।

রাসায়নিক অধিশোষণ (Chemisorption) : রাসায়নিক অধিশোষণ ক্রিয়ার বৈশিষ্ট্য নিম্নরূপ :

(i) অত্যন্ত সুনির্দিষ্ট প্রকৃতি : রাসায়নিক বন্ধন গঠনের ন্যায় রাসায়নিক অধিশোষণ ক্রিয়াও অত্যন্ত সুনির্দিষ্ট প্রকৃতিবিশিষ্ট — যথা, ধাতুর উপর অক্সিজেন অধিশোষণের ফলে ধাতব অক্সাইড স্তরের উৎপত্তি (বিজ্ঞানী ল্যাংম্যুরের ধ্রুপদী পরীক্ষায় টাংস্টেন ধাতুর উপর অক্সিজেনের অধিশোষণের ফলে উহার গাত্রে টাংস্টেন অক্সাইডের একটি এক-আণবিক আস্তরণের উৎপত্তি), জোটমুক্ত (unpaired) *d*-কক্ষক (*d*-orbital)-বিশিষ্ট সন্ধি-মৌলসমূহের উপরে হাইড্রোজেনের অধিশোষণের ফলে উহার বিয়োজন এবং হাইড্রাইডের আস্তরণের উৎপত্তি (৪৮২ পৃষ্ঠার 106 নং চিত্র দ্রষ্টব্য), সক্রিয় চারকোলের উপরে অক্সিজেন অধিশোষণে কার্বনের অক্সাইডের উৎপত্তি, ইত্যাদি।

(ii) তাপমাত্রার প্রভাব : অনেক রাসায়নিক যোজনা-বিক্রিয়ার ন্যায় রাসায়নিক অধিশোষণও অতিমাত্রায় তাপ-উদ্গারী ক্রিয়া ; সুতরাং, ল্য শ্যাতেলিয়ে'র উপপাদ্য অনুযায়ী, নিম্নতর তাপমাত্রায় অধিশোষণের মাত্রা বৃদ্ধি পাওয়া উচিত। কিন্তু, সক্রিয়করণ-শক্তির মান (E) যথেষ্ট বেশী হওয়ার দরুণ, তাপমাত্রা হ্রাস করিলে অধিশোষণের হার অতিদ্রুত হ্রাস পায় এবং যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় অধিশোষণ এত মন্থরগতিতে ঘটে যে উহা বুঝা কষ্টকর। সেইজন্যই সাধারণতঃ বলা হয় যে, ভৌত অধিশোষণ নিম্ন তাপমাত্রায় এবং রাসায়নিক

অধিশোষণ অপেক্ষাকৃত উচ্চ তাপমাত্রায় ঘটিয়া থাকে এবং কোন কোন ক্ষেত্রে একই সিস্টেমে উভয় প্রকার অধিশোষণও ঘটিতে পারে (যথা, আয়রণের উপর হাইড্রোজেনের অধিশোষণ)।

তাপগতীয় ব্যাখ্যা :—অধিশোষণ ক্রিয়ায় সর্বদাই কিছু পরিমাণ এন্‌ট্রপি হ্রাস [$\triangle S=(-)$ অধিকতর সুবিন্যস্ত] ও মুক্ত-শক্তি হ্রাস ($\triangle G=(-)$ স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতি] ঘটে বলিয়া উহা সর্বদাই তাপ-উদ্‌গারী ধরণের হইতে হইবে (অর্থাৎ, $\triangle H$-এর মান ঋণাত্মক ; ১৯৬ পৃষ্ঠার 10.19 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য।)

(iii) চাপের প্রভাব : আয়তন-হ্রাসযুক্ত রাসায়নিক বিক্রিয়ার ন্যায় রাসায়নিক অধিশোষণের ক্ষেত্রেও চাপ বৃদ্ধি করিলে অধিশোষণের মাত্রা বৃদ্ধি পাইয়া থাকে এবং বিভিন্ন শিল্পক্ষেত্রে অনুঘটন ক্রিয়ার ব্যবহারিক প্রয়োগকালে প্রায় ক্ষেত্রেই অতি উচ্চ চাপ ব্যবহারের ইহাই অন্যতম কারণ।

(iv) গ্যাসের প্রকৃতি (Nature of Gas) : পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, রাসায়নিক অধিশোষণ ক্রিয়া অত্যন্ত সুনির্দিষ্ট প্রকৃতিবিশিষ্ট, এবং এই কারণে অধিশোষক পদার্থের সহিত যে-সকল গ্যাসের যৌগ গঠনের সম্ভাবনা আছে কেবলমাত্র তাহাদের ক্ষেত্রেই রাসায়নিক অধিশোষণ ঘটিয়া থাকে।

(v) অধিশোষণ-তাপ : রাসায়নিক অধিশোষণের ক্ষেত্রে অধিশোষণ তাপের মান সাধারণতঃ যথেষ্ট অধিক (মোটামুটিভাবে 20,000 হইতে 80,000 ক্যালরি) এবং বিভিন্ন সাধারণ বিক্রিয়া-তাপের সহিত তুলনীয়।

ভৌত অধিশোষণ (Physisorption)	রাসায়নিক অধিশোষণ (Chemisorption)
1 ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বল ইহার কারণ।	1. রাসায়নিক যোজ্যতা বন্ধন ইহার মূল শক্তি।
2 উত্তম পরাবর্তী প্রকৃতি (অধিশোষিত গ্যাসটি পাম্প করিয়া প্রায় সম্পূর্ণ বাহির করিয়া লওয়া যায়)।	2. পরাবর্তিতা অসম্পূর্ণ প্রকৃতির (অধিশোষিত গ্যাস মাত্র আংশিক ভাবে পাম্প করিয়া বাহির করা যায়)।
3. উচ্চ চাপে বহু-আণবিক স্তর গঠন করিবার প্রবণতা।	3. সাধারণতঃ এক-আণবিক স্তর (Langmuir-এর ধ্রুপদী গবেষণা) গঠিত হয়।
4. অধিশোষণ তাপের মান কম, অর্থাৎ গ্যাসের তরলীভবনের মতন।	4. অধিশোষণ তাপের মান বেশী, অর্থাৎ রাসায়নিক বিক্রিয়ার মতন।
5. সক্রিয়করণ শক্তি, $E \simeq O$	5. সক্রিয়করণ শক্তি যথেষ্ট বেশী। (রাসায়নিক বিক্রিয়ার ন্যায়)।

ভৌত ও রাসায়নিক অধিশোষণের পার্থক্য : ভৌত ও রাসায়নিক অধিশোষণের মূল বৈশিষ্ট্যগুলি যদিও উপরে আলোচনা করা হইয়াছে, কিন্তু ইহা বিশেষভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, এই পদ্ধতি দুইটির আভ্যন্তরীণ স্বরূপের পার্থক্যই সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ। ভৌত অধিশোষণ ক্রিয়ার মূল কারণ হইল অনির্দিষ্ট প্রকৃতি বিশিষ্ট ভ্যান-ডার-ওয়াআলস্ বল, যাহা যে-কোন দুইটি অণুর মধ্যে সার্বজনীন-ভাবে ক্রিয়াশীল। অপরপক্ষে, রাসায়নিক অধিশোষণ ক্রিয়া যে-বলের প্রভাবেই নিষ্পন্ন হউক, তাহা যোজ্যতা বল, অর্থাৎ বিভিন্ন পরমাণুর মধ্যে রাসায়নিক সংযোগ সৃষ্টিকারী বলের অনুরূপ। এই পার্থক্য উপরের তালিকায় সাবাংশিত করা হইয়াছে।

চাপ ও গাঢ়ত্বের প্রভাব (Effect of Pressure and Concentration) **:** গ্যাস বা বাষ্পের চাপ বৃদ্ধি করিলে, অথবা কোন দ্রবণের দ্রাব্য পদার্থটির গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করিলে অধিশোষণ অধিকতর মাত্রায় ঘটে। পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, চাপ বৃদ্ধির ফলে অধিশোষণের বৃদ্ধি চাপের সমানুপাতিক নহে,উহা অপেক্ষা সামান্য কম, এবং এই কারণেই বিজ্ঞানী ফ্রয়েণ্ড্‌লিশ (Freundlich) প্রস্তাব করেন যে, অধিশোষণের মাত্রা চাপের কোন ভগ্নাংশিক ঘাতের সমানুপাতিক হইবে। চাপ ও অধিশোষণের পারস্পরিক সম্পর্ক নির্দেশক সমীকরণটিকে ফ্রয়েণ্ড্‌লিশ্ অধিশোষণ সমতাপীয় (Freundlich Adsorption Isotherm) বলা হয়।

$$\frac{x}{m} = kP^{\frac{1}{n}}, \text{ অর্থাৎ } \left(\frac{x}{m}\right)^n = kP \quad \dots \quad \dots \quad (23.1)$$

এই সমীকরণে, x হইল m গ্রাম অধিশোষক পদার্থ কর্তৃক অধিশোষিত গ্যাসের পরিমাণ, P=চাপ, এবং নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট সমবায়ের ক্ষেত্রে m ও n দুইটি ধ্রুবক সংখ্যা। এই সমীকরণটি বাস্তব ক্ষেত্রে নিতান্তই মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে মাত্র, এবং চাপ বা গাঢ়ত্বের মান অত্যধিক হইলে উহা হইতে বিচ্যুতি ঘটে।

উল্লিখিত সমীকরণে চাপ P-এর স্থলে গাঢ়ত্ব c বসাইলে এই একই সমীকরণটি দ্রবণস্থিত পদার্থের অধিশোষণ ক্রিয়াও মোটামুটি সঠিকভাবে প্রকাশ করে, অর্থাৎ,

$$\left(\frac{x}{m}\right)^n = k\,c \quad \dots \quad \dots \quad (23.2)$$

উভয় পক্ষের লগারিদম্ লইলে আমরা পাই :

$$n \log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \log c \quad \dots \quad \dots \quad (23.3)$$

এই সমীকরণটি হইতে বুঝা যাইতেছে যে, চারকোলের প্রতি গ্রামে গ্যাসের অধিশোষিত পরিমাণের লগারিদম্ মানকে দ্রবণে অধিশোষিত পদার্থটির অন্তিম গাঢ়ত্বের লগারিদম্ মানের সহিত বিন্দুপাত করিলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে: বাস্তবক্ষেত্রে দেখা যায়, ইহা অন্ততঃ আংশিকভাবে সত্য।

অধিশোষণ তত্ত্ব: অধিশোষণ সম্পর্কিত উপরে আলোচিত ফ্রয়েণ্ডলিশ, সমীকরণের কোন তত্ত্বীয় ভিত্তি ছিল না ; ইহা ছিল নিছক পরীক্ষামূলক। বিজ্ঞানী ল্যাংম্যুর (Langmuir, 1916) বৈদ্যুতিক আলোর Tungsten ফিলামেণ্ট কর্তৃক অক্সিজেন, নাইট্রোজেন, ইত্যাদি বায়বীয় গ্যাস নিম্নচাপে অধিশোষণ সম্বন্ধে ফলপ্রসূ গবেষণা করেন ও রাসায়নিক অধিশোষণকে তত্ত্বীয় ভিত্তির উপর প্রতিষ্ঠিত করিতে সক্ষম হন। তাঁহার এই সরল কিন্তু কার্যকরী তত্ত্ব এই ক্ষেত্রে তত্ত্বীয় চিন্তাধারাকে সংহত করিয়াছে ও ইহার সারাংশ নিম্নে আলোচিত হইল।

ল্যাংম্যুরের অধিশোষণ তত্ত্ব (Langmuir's Theory of Adsorption) : বিজ্ঞানী ল্যাংম্যুরের (1916) ধারণা অনুযায়ী, অধিশোষিত ও অনধিশোষিত গ্যাসের মধ্যে পারস্পরিক সাম্যাবস্থার ফলেই অধিশোষণ ক্রিয়ার উৎপত্তি ঘটে। তিনি অনুমান করেন যে, কোন গ্যাসীয় অণু অধিশোষক পদার্থের পৃষ্ঠতলে আপতিত হইয়া সেখানে সাময়িকভাবে ঘনীভূত হয় (অ-স্থিতিস্থাপক সংঘর্ষ) এবং কিছুক্ষণ পর পুনরায় বাষ্পীভূত হইয়া গ্যাসীয় দশায় চলিয়া যায়, এবং **ঘনীভবন ও বাষ্পীভবনের মধ্যবর্তী এই সময় পার্থক্যই অধিশোষণ ক্রিয়ার মূল কারণ।** ল্যাংম্যুর তত্ত্বের আর একটি মূল প্রকল্প তৎকালীন বিজ্ঞানীমহলে প্রবল আলোড়ন সৃষ্টি করিয়াছিল; ল্যাংম্যুর এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, **অধিশোষিত স্তর সাধারণতঃ এক অণু পরিমাণ গভীর,** যদিও তিনি ইহাও উল্লেখ করেন যে, কোন কোন অবস্থায় বহু-আণবিক স্তরও (অর্থাৎ, এক অণু অপেক্ষা অধিক গভীরতাবিশিষ্ট স্তর) গঠিত হইতে পারে।

ল্যাংম্যুর নিম্নলিখিত পদ্ধতিতে অধিশোষণ সমতাপীয়, অর্থাৎ চাপ ও অধিশোষিত পরিমাণের পারস্পরিক সম্পর্কে উপনীত হন :—ধরা যাক, অধিশোষক পদার্থটির পৃষ্ঠতলের প্রতি একক ক্ষেত্রফলে প্রতি সেকেণ্ডে μ সংখ্যক গ্যাসীয় অণু আঘাত করিতেছে এবং উহার কোন সুনির্দিষ্ট স্থির ভগ্নাংশ, ধরা যাক, α পৃষ্ঠতলে ঘনীভূত হইতেছে। তাহা হইলে প্রতি সেকেণ্ডে প্রতি একক ক্ষেত্রফলে ঘনীভূত অণুসংখ্যা হইল $\alpha\mu$। অধিশোষক পদার্থের পৃষ্ঠতলের θ ভগ্নাংশ যদি অধিশোষিত গ্যাস দ্বারা পূর্বেই অধিকৃত থাকে, তাহা হইলে $(1-\theta)$ ভগ্নাংশ পৃষ্ঠতল নূতন অধিশোষণের পক্ষে উন্মুক্ত থাকিবে ; সুতরাং, প্রতি সেকেণ্ডে যতগুলি অণু ঘনীভূত হইবে তাহার সংখ্যা $= \alpha\mu(1-\theta)$। এখন, পৃষ্ঠতলের যে-ভগ্নাংশ অধিশোষিত গ্যাস দ্বারা পূর্বেই অধিকৃত অবস্থায় রহিয়াছে, বাষ্পীভবনের হার অবশ্যই তাহার সমানুপাতিক ; সুতরাং, প্রতি সেকেণ্ডে বাষ্পীভূত অণুসংখ্যা $= \gamma\theta$ (γ একটি ধ্রুবক)। সাম্যাবস্থায় ঘনীভবন এবং বাষ্পীভবনের হার অবশ্যই পরস্পর সমান, অর্থাৎ

$$\gamma\theta = \alpha\mu\,(1-\theta)$$

অর্থাৎ, $\theta = \dfrac{\alpha\mu}{\gamma+\alpha\mu}$, অর্থাৎ $\theta = \dfrac{kP}{1+kP}$ (যেহেতু, $\mu \propto P$)

এখন, অধিশোষিত গ্যাসের পরিমাণ, ধরা যাক, x θ-এর সমানুপাতিক, এবং μ গ্যাসীয় চাপ P-এর সমানুপাতিক ; সুতরাং আমরা পাই :

$$\frac{a\text{P}}{1+b\text{P}} \text{ (ল্যাঙমুয়ার সমীকরণ) } \ldots \quad (23.4)$$

অর্থাৎ, $$\frac{1}{-} + \frac{b\text{P}}{—} \quad (23.5)$$

ল্যাংমুয়ার অধিশোষণ সমতাপীয় নামে পরিচিত এই সমীকরণে a ও b দুইটি ধ্রুবক।

বাস্তব পরীক্ষাগত ফলাফলের সহিত এই সমীকরণটির অতি উল্লেখযোগ্য সঙ্গতি লক্ষ্য করা যায় (ল্যাংমুয়ারের পরীক্ষার ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নলিখিত তালিকা দ্রষ্টব্য)। 105 নং চিত্রে অধিশোষিত গ্যাসের পরিমাণ (x) ও গ্যাসীয় চাপ (P)-এর পারস্পরিক রেখাচিত্র দেখানো হইয়াছে। 106 নং চিত্রে $\frac{\text{P}}{x}$-কে P-এর

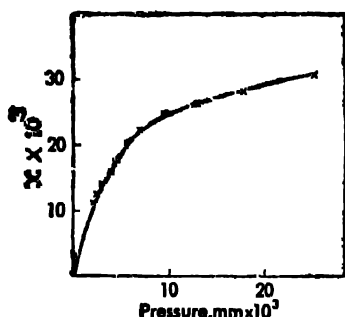
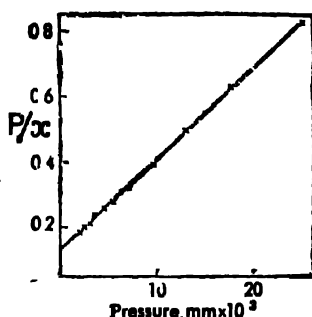



Fig. 107—অধিশোষণ ও চাপ। Fig 108—ল্যাংমুর লেখচিত্র

আপেক্ষিকে বিন্দুপাত করা হইয়াছে এবং দেখা যাইতেছে যে, ল্যাংমুয়ার সমীকরণ (23.5) অনুযায়ী সরলরৈখিক রেখচিত্র পাওয়া যাইতেছে। অধিশোষক পদার্থের

অভ্রের উপর নাইট্রোজেনের অধিশোষণ

	চাপ, P (বার)	x (পরীক্ষালব্ধ মান)	x (গণনাকৃত মান)
তাপমাত্রা = 90°K	34 0	33.0	32.8
a=0 156	17·3	28 2	28.4
b=38 9	9 5	23 9	23.2
	6·1	19.0	19.0
	4 0	15.1	15.0
	2·8	12 0	11 8

পৃষ্ঠতলের যথেষ্ট অধিক ভগ্নাংশ অধিশোষিত গ্যাস দ্বারা অধিকৃত হইলে ল্যাংমুয়ার

সমীকরণটি ফ্রয়েণ্ডলিশ সমীকরণে রূপান্তরিত হইয়া পড়ে, অর্থাৎ শেষোক্ত সমীকরণটি ল্যাংম্যুর সমীকরণেরই একটি বিশেষ রূপ মাত্র। ল্যাংম্যুর সমীকরণটি অধিকাংশ রাসায়নিক অধিশোষণের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইয়া থাকে, কারণ এই সকল ক্ষেত্রে অধিশোষিত স্তরের বেধ এক-আণবিক হওয়ার সম্ভাবনা।

ল্যাংম্যুর সমীকরণটি, অবশ্য, উচ্চচাপের ক্ষেত্রে প্রায়শঃই ব্যর্থতার সম্মুখীন হয়, এবং আজকাল বিজ্ঞানীদের ধারণা, ল্যাংম্যুর কল্পিত এক-আণবিক স্তর সকল বাস্তব অবস্থার সঠিক পরিচায়ক নহে; যে-ধরণের বলের প্রভাবে গ্যাসীয় অণুর ঘনীভবন ঘটে (ভৌত অধিশোষণ), ঠিক অনুরূপ ধরণের আন্তঃআণবিক আকর্ষণের ফলে বহু-আণবিক স্তর গঠিত হইতে পারে। **বহু-স্তরীয় অধিশোষণ-ঘটিত** এই প্রকার ধারণার ভিত্তিতে ইদানীং এমন অনেক নূতন সমীকরণ তাত্ত্বিকভাবে প্রতিপন্ন করা হইয়াছে যাহা বাস্তব পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদির সহিত অনেক বেশী সঙ্গতিপূর্ণ এবং সূক্ষ্ম চূর্ণিত কঠিন অধিশোষক পদার্থের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল পরিমাপে বিশেষ উপযোগী; বি.ই.টি. সমীকরণ (B.E.T. Equation) নামে পরিচিত একটি সমীকরণ ইহাদের মধ্যে বিশেষ উল্লেখযোগ্য।

আন্তঃ-তলে অধিশোষিত পদার্থের বিন্যাস (Orientation at Inter-face): ল্যাংম্যুর তত্ত্বের মূল কৃতিত্ব উল্লিখিত সমীকরণটি প্রতিপাদনে যতখানি, তদপেক্ষাও অনেক বেশী অধিশোষণ ক্রিয়ার একটি যুক্তিগ্রাহ্য ব্যাখ্যা উদ্ভাবনে। ল্যাংম্যুর অনুমান করেন যে, অধিশোষিত অণুসমূহ অধিশোষক পদার্থের পৃষ্ঠতলে কোনরূপ রাসায়নিক ধরণের বন্ধনে আবদ্ধ থাকে এবং ইহার ফলে অণুগুলি আন্তঃ-তলে যদৃচ্ছ বিশৃঙ্খলভাবে অধিশোষিত হইবার পরিবর্তে সুশৃঙ্খলভাবে বিন্যস্ত হয়। জলের পৃষ্ঠতলে পামিটিক অ্যাসিডের বিন্যাস সম্পর্কে ল্যাংম্যুর যে ব্যাখ্যা দেন, আধুনিক পৃষ্ঠতল রসায়নে তাহা একটি অতি সুপরিচিত ধারণা। ল্যাংম্যুর প্রমাণ করেন যে, পামিটিক অ্যাসিডকে জলের উপর ছড়াইয়া দিলে অ্যাসিড অণুগুলি

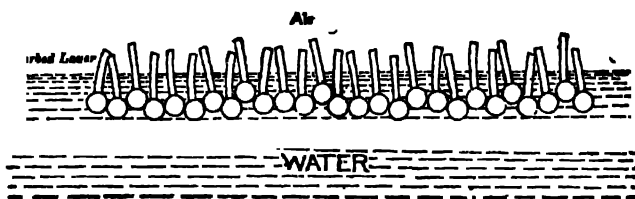



Fig. 109—আন্তঃতলে অধিশোষিত পদার্থের বিন্যাস।

জলের পৃষ্ঠতলে আনুভূমিকভাবে থাকিবার পরিবর্তে মোটামুটি ঘনসন্নিবদ্ধ অবস্থায় উল্লম্বভাবে থাকিয়া এক-আণবিক অধিশোষিত স্তর গঠন করে এবং কার্বক্সিল

মূলক ও সমাবর্তক জল-অণুর পারস্পরিক আকর্ষণের দরুণ অ্যাসিডের কার্বক্সিল প্রান্তটি নিম্নমুখী অবস্থায় ও হাইড্রোকার্বন প্রান্তটি উর্ধ্বমুখী অবস্থায় থাকে (107 নং চিত্রে পামিটিক অ্যাসিডের ($C_{15}H_{31}$ COOH) অণুকে দণ্ডের আকারে এবং উহার কার্বক্সিল মূলককে দণ্ডটির গোলাকার প্রান্ত হিসাবে দেখানো হইয়াছে)। পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, এই স্তরের গভীরতা হইল 24Å ; সুতরাং পামিটিক অ্যাসিডের প্রতি অণু দ্বারা অধিকৃত ক্ষেত্রফল দাঁড়ায় মোটামুটিভাবে 21 বর্গ Å, অতএব C-C বন্ধনের দৈর্ঘ্য 1.5 Å। আণবিক আকৃতি নির্ধারণের ইহাই সম্ভবতঃ সরলতম পদ্ধতি। যে-কোনরূপ অধিশোষণ পদ্ধতিতে আন্তঃ-তলে ক্রিয়াশীল বিভিন্ন ভৌত-রাসায়নিক বলের প্রভাবে অধিশোষিত অণুসমূহের অল্পাধিক মাত্রায় এইপ্রকার **সুনির্দিষ্ট বিন্যাস** ঘটে।

অস্ট্রেলিয়া ইত্যাদি যে-সকল দেশে জলের অভাব অতি তীব্র, সেখানে প্রাকৃতিক ও কৃত্রিম বিভিন্ন জলাধারের উপর স্টিয়ারিক অ্যাসিড বা এই ধরণের অন্যান্য পদার্থের এক-আণবিক স্তর সৃষ্টি করিয়া জলের বাষ্পীভবনজনিত হ্রাসের হার যথেষ্ট কমানো সম্ভব হইয়াছে।

ভৌত অধিশোষণের প্রয়োগ : ভৌত অধিশোষণের একটি বহুব্যবহৃত আধুনিক প্রয়োগ হইল ভৌত অধিশোষণ দ্বারা চূর্ণ পদার্থের সমতলের উপর এক আণবিক গ্যাসীয় স্তর গঠন করা ও তাহার ভিত্তিতে উহার সমতলের ক্ষেত্রফল গণনা করা। নিম্নে একটি উদাহরণ দেখান হইল।

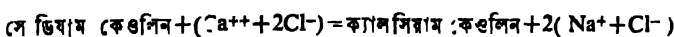
উদাহরণ 1. একটি অধিশোষিত নাইট্রোজেন অণুর ক্ষেত্রফল 16.2Å². কোন পরীক্ষায় দেখা গেল যে, 1 গ্রাম চারকোলে এক আণবিক স্তর গঠন করিতে 55 c.c. N_2 (STP) অধিশোষিত হয়। চারকোলের প্রতি গ্রামের ক্ষেত্রফল গণনা কর।

55 c.c. নাইট্রোজেনে $(55/22,400)\times 6.02\times 10^{23}$ অণু আছে (যেহেতু অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা, $N=6.02\times 10^{23}$) কিন্তু $1Å=10^{-10}m$।

$$\text{এই অণুসমূহের ক্ষেত্রফল} = \frac{55}{22,400}\times 6.02\times 10^{23}\times 16.2\times 10^{-20}m^2 = 239m^2$$

সুতরাং, চারকোলের সমতলের ক্ষেত্রফল $= 239m^2/g$

বিনিময় অধিশোষণ ; পারমুটিট (Exchange Adsorption. Permutit) : মৃত্তিকা ঘটিত কোন খনিজ পদার্থের (পারমুটিট) স্তরের মধ্য দিয়া কোন লবণ, যথা ক্যালসিয়াম ক্লোরাইডের জলীয় দ্রবণ প্রবাহিত করিলে দেখা যায় যে, কিছু পরিমাণ ক্যালসিয়াম আয়ন খনিজ পদার্থটিতে অধিশোষিত হয় এবং উহার তুল্যাংক পরিমাণ সোডিয়াম আয়ন বিমুক্ত হয়। কেওলিনের ক্ষেত্রে বিক্রিয়াটিকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

সোডিয়াম কেওলিন $+(Ca^{++}+2Cl^-)=$ ক্যালসিয়াম কেওলিন $+2(Na^++Cl^-)$

উপরোক্তরূপ কোন কঠিন পদার্থে দ্রবণস্থিত কোন একটি আয়ন অধিশোষিত হইয়া উহার পরিবর্তে অনুরূপ আধানবিশিষ্ট অপর কোন আয়ন বিমুক্ত হওয়ার পদ্ধতিকে বিনিময় অধিশোষণ বলা হয়।

জলের মৃদুকরণ ও আয়ন-মুক্তকরণ (Softening and De-ionisation of Water) : ইদানীং জিওলাইটের (খনিজ) অনুরূপ ধর্মবিশিষ্ট বিশেষ ধরণের এমন কিছু কিছু রেজিনজাতীয় পদার্থ সংশ্লেষণ করা সম্ভব হইয়াছে যাহা শুধু যে কেবল ক্যাটায়ন বিনিময়ে সক্ষম তাহা নহে, উপরন্তু অ্যানায়ন ও মুক্ত অ্যাসিডও শোষণ করিতে পারে ; এই ধরণের রেজিনকে **আয়ন-বিনিময় রেজিন** (Ion-Exchange Resin) বলা হয়। এই প্রকার Na-রেজিন ব্যবহার করিয়া জলের Ca^{++} ও Mg^{++} আয়নকে Na^{+} আয়ন দ্বারা প্রতিস্থাপিত করিয়া খর জলকে মৃদু জল করা হয়। পক্ষান্তরে, জলকে যদি পর্যায়ক্রমে এমন দুইটি রেজিন স্তম্ভের মধ্য দিয়া চালিত করা হয় যাহার একটি নিজের H^{+} আয়নের সহিত অন্যান্য ক্যাটায়ন বিনিময় করিতে সক্ষম এবং অপরটি OH^{-} আয়নের সহিত বিভিন্ন অ্যানায়ন বিনিময় অথবা অ্যাসিড শোষণে সক্ষম, তাহা হইলে আয়ন-মুক্ত জল (De-ionised water) পাওয়া যাইবে ; ইহাকে অনেক সময় **খনিজমুক্ত জল** (De-mineralised Water)-ও বলা হয়। পাতিত জল অপেক্ষা এইরূপ আয়ন-মুক্ত জল প্রস্তুতি অনেক কম ব্যয়সাপেক্ষ এবং বিভিন্ন উন্নত দেশে প্রতিদিন লক্ষ লক্ষ গ্যালন পরিমাণ আয়ন-মুক্ত জল বিভিন্ন শিল্পক্ষেত্রে ব্যবহৃত হয়। অধিকন্তু, আধুনিক শিল্পক্ষেত্রে এই প্রকার আয়ন-বিনিময় রেজিন (কিম্বা পর্দা)—সমুদ্রজল লবণহীন করা, লঘু দ্রবণ হইতে দামী ভারী ধাতু উদ্ধার করা, রক্তের Ca^{++}আয়ন অপসারণ করিয়া তাহার জমাট বাঁধা বন্ধ করা, ইত্যাদি — অসংখ্য ভাবে ব্যবহৃত হয়।

পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ (Surface-Active Agents) : বিভিন্ন ধরণের সাবান এবং সংশ্লেষিত ডিটারজেনট পদার্থ অতি স্বল্প পরিমাণেও উপস্থিত থাকিলে জলের তল-টান যথেষ্ট উল্লেখযোগ্য মাত্রায় হ্রাস পায়। যথা, বিশুদ্ধ জলের তল-টানের মান প্রতি সেন্টিমিটারে 72 ডাইন, কিন্তু অতি লঘু সাবান দ্রবণের তল-টান সাধারণতঃ 30 ডাইনেরও কম হইয়া থাকে। এই ধরণের যে-সকল পদার্থের প্রভাবে জলের তল-টান অত্যধিক মাত্রায় হ্রাস পায়, তাহাদের বলা হয় **পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ**। সাধারণ সাবান ইহার অতি উৎকৃষ্ট উদাহরণ। এই ধরণের পদার্থকে অনেক সময় **কৈশিক-সক্রিয়** (Capillary-active) পদার্থও বলা হয়। তত্ত্বগতভাবে দেখানো যাইতে পারে যে, তরলের উপরিতলস্থ স্তরে পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থের গাঢ়ত্ব অপেক্ষাকৃত অধিক হইয়া থাকে এবং উহার বিন্যাস সম্ভবতঃ 107 নং

চিত্রের অনুরূপ। পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থের অতি গুরুত্বপূর্ণ শিল্পগত প্রয়োগ আছে, যাহা নিম্নে সংক্ষেপে আলোচনা করা হইল।

সিক্তকরণ, ইমালসন্ প্রস্তুতি, ডিটারজেণ্ট ক্রিয়া এবং পৃষ্ঠতলঘটিত অন্যান্য ঘটনা (Wetting, Emulsification, Detergency and other Surface Phenomena): বহু শিল্পপদ্ধতিতে বিভিন্ন গুরুত্বপূর্ণ দশা-প্রতিস্থাপন (phase displacement) এবং দশা-বিভক্তিকরণ (Phase sub-division)—এর উদ্দেশ্যে পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ ব্যবহৃত হয়, যথা সিক্তকরণ, বিস্তৃতকরণ, অনুপ্রবিষ্টকরণ, খনিজ পদার্থের ভাসন, ইমালসন্ প্রস্তুতি, ইত্যাদি। হাঁস সাধারণ জলে ভাসিতে সক্ষম, কিন্তু উহাতে যদি শক্তিশালী কোন পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ স্বল্প পরিমাণে মিশ্রিত করা হয়, তাহা হইলে হাঁসটি ভিজিয়া যাইবে এবং এমন কি, ডুবিয়াও যাইবে। ঠিক অনুরূপ কারণে, বিভিন্ন পদার্থের রঞ্জনক্রিয়ায় যে দ্রবণ ব্যবহৃত হয় তাহাতে কোন উপযুক্ত পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থের উপস্থিতি অবশ্যই প্রয়োজন, যাহাতে পদার্থটি সিক্ত হইবার ফলে রঞ্জক পদার্থটি উহার অভ্যন্তরে প্রবেশ করিয়া সকল স্থানে সুষমভাবে বিস্তৃত হইতে পারে; নতুবা, অসম ধরণের রঞ্জনক্রিয়া ঘটিবে। মসৃণ ধাতব গাত্রে যে-কোন তরল পৃথক পৃথক নিটোল বিন্দুর আকারে থাকিতে চেষ্টা করে; কিন্তু কোন সিক্তকারী পদার্থ সামান্য পরিমাণেও যুক্ত করিলে তরলটি পাতলা আস্তরণের আকারে বিস্তৃত হইয়া পড়ে। ভাঙা ধাতুর টুকরা জুড়িবার উদ্দেশ্যে যে সল্ডারিং বিগালক পদার্থ (soldering flux) ব্যবহৃত হয় তাহার মূল নীতিও এই একই। সিক্তকরণের ভূমিকা যে কত গুরুত্বপূর্ণ তাহার দৃষ্টান্ত হিসাবে উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, তরল নাইট্রোজেনের তাপমাত্রা অ্যাসিটোন—'শুষ্ক বরফ' মিশ্রণের তাপমাত্রা অপেক্ষা প্রায় 100°C কম হওয়া সত্ত্বেও শেষোক্ত পদার্থটির উপস্থিতিতে মার্কারি অপেক্ষাকৃতভাবে অনেক দ্রুত কঠিনীভূত হয়; ইহার কারণ, অ্যাসিটোন—'শুষ্ক বরফ' মিশ্রণ ধাতুকে সিক্ত করে, কিন্তু তরল নাইট্রোজেনের এইরূপ কোন প্রভাব নাই।

অধিশোষণের শিল্পগত প্রয়োগ (Industrial Application of Adsorption): গ্যাসীয় অধিশোষণ এবং দ্রবণস্থিত পদার্থের অধিশোষণ, এই উভয় প্রকার অধিশোষণেরই বহু গুরুত্বপূর্ণ শিল্পগত প্রয়োগ আছে। কঠিন অধিশোষক হিসাবে নিম্নলিখিত পদার্থগুলি খু'ই গুরুত্বপূর্ণ:—(ক) ফুলার মৃত্তিকা (Fuller's Earth) এবং অন্যান্য অগলনীয় মৃত্তিকা, (খ) বিভিন্ন ধরণের সক্রিয় চারকোল, (গ) সিলিকা জেল, এবং (ঘ) সক্রিয় অ্যালুমিনা।

পেট্রোলিয়াম ও উদ্ভিজ্জ তৈল শোধনে প্রচুর পরিমাণে ফুলার মৃত্তিকা ব্যবহার করা হয়। সক্রিয় চারকোলের প্রধান ব্যবহার হইল শর্করা দ্রবণের বর্ণ অন্তর্হিতকরণে, বায়ু হইতে বিভিন্ন উদ্বায়ী দ্রাবক পুনরুদ্ধারে, বিভিন্ন পদার্থের বর্ণ অন্তর্হিতকরণ ও দুর্গন্ধনাশক হিসাবে

এবং গ্যাস মুখোশ প্রস্তুতিতে। ইদানীং পেট্রোলিয়ামজাত বিভিন্ন পদার্থের শোধনে এবং গ্যাস মুখোশ প্রস্তুতিতে সক্রিয় অ্যালুমিনা ও সিলিকা জেলের প্রচলন শুরু হইয়াছে। অধিশোষণ ক্রিয়ার অন্যান্য উল্লেখযোগ্য প্রয়োগের মধ্যে আছে আংশিক অধিশোষণের সাহায্যে গ্যাস পৃথগীকরণ, বাষ্পদশা ভিত্তিক বিভেদ ক্রোমাটোগ্রাফী, বিভিন্ন ধাতুর ক্ষয় রোধ, ইত্যাদি।

প্রশ্নমালা

1. ল্যাংম্যুরের অধিশোষণ সমীকরণটি প্রতিপন্ন কর এবং খুব কম ও খুব বেশী চাপের ক্ষেত্রে এই সমীকরণটি কি রূপ পরিগ্রহ করে তাহা আলোচনা কর।

2. ভৌত ও রাসায়নিক অধিশোষণের পার্থক্য কি? শেষোক্ত প্রকার অধিশোষণকে অনেক সময় সক্রিয় অধিশোষণ কেন বলা হয়?

3. বিভিন্ন পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ এবং বিজ্ঞান ও শিল্পে উহাদের গুরুত্ব সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচনা কর।

4. টীকা লিখ :—(ক) আয়ন-মুক্ত জল, (খ) পৃষ্ঠতলে বিন্যাস, (গ) ফ্রয়েণ্ডলিশ অধিশোষণ সমতাপীয়, (ঘ) দশা-স্থানচ্যুতকরণ পদ্ধতি, এবং (ঙ) বিনিময় অধিশোষণ।

5. সুপ্ত উষ্ণ ফোয়ারা কেন্দ্রে (geyser) সাবান খণ্ড ফেলিলে উষ্ণ প্রস্রবণ-ক্রিয়া ত্বরান্বিত করা যাইতে পারে। ইহার কারণ ব্যাখ্যা কর।

6. যদি কোনভাবে জলের তল-টান অত্যধিক মাত্রায় বৃদ্ধি করা সম্ভব হয় লক্ষগুণ বা দশ লক্ষ গুণ, তাহা হইলে কোনরূপ অস্বাভাবিক ঘটনা লক্ষিত হইবে কি?

7. সাবানের সাহায্যে কাপড় কাচায় পৃষ্ঠতল-সক্রিয়তার সম্ভাব্য ভূমিকা আলোচনা কর।

— —

চতুর্বিংশ অধ্যায়

কোলয়েড (কণাদল) রসায়ন

(Colloid Chemistry)

ঐতিহাসিক ভূমিকা (Historical Introduction) : দ্রবণ পদার্থের পরিব্যাপনক্রিয়া সম্পর্কে গবেষণাকালে ইংরাজ বিজ্ঞানী টমাস গ্রাহাম (1861) লক্ষ্য করেন যে, কোন কোন পদার্থ দ্রবণে অতি দ্রুত পরিব্যাপিত হয় এবং প্রাণিজ ও উদ্ভিজ্জ ঝিল্লীর মধ্য দিয়া অবাধে চলাচল করিতে সক্ষম, কিন্তু কোন কোন পদার্থের এইরূপ ধর্ম প্রায় সম্পূর্ণ অনুপস্থিত। প্রায় যাবতীয় অজৈব অ্যাসিড, ক্ষার ও লবণ এবং ইউরিয়া, শর্করা, ইত্যাদি অনেক জৈব যৌগ প্রথম শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত। যেহেতু এই ধরণের অধিকাংশ পদার্থই অতি সহজে কেলাসিত আকারে পাওয়া যায়, সেইজন্য গ্রাহাম উহাদের নাম দেন **কৃষ্ট্যালয়েড** (crystalloid)। অপর ধরণের যে-সকল পদার্থ অপেক্ষাকৃত মন্থরভাবে পরিব্যাপিত হয় এবং ঝিল্লীর মধ্য দিয়া চলাচলে অসমর্থ, তাহাদের নামকরণ করা হয় **কোলয়েড** (colloid) ; শিরীষ আঠা এই জাতীয় পদার্থের একটি বিশিষ্ট উদাহরণ এবং উহার গ্রীক প্রতিশব্দ **কোলা** (Kolla) হইতে এইরূপ নামকরণের উৎপত্তি। কোলয়েড ও কৃস্ট্যালয়েড পৃথগাকরণের এই পদ্ধতিকে বলা হয় **ঝিল্লী-বিশ্লেষণ** (dialysis)। গ্রাহাম লক্ষ্য করেন, কোলয়েড জাতীয় সকল পদার্থেরই আণবিক ওজন খুব বেশী, যথা স্টার্চ, জিলেটিন, সিলিসিক অ্যাসিড, প্রোটিন ইত্যাদি। গ্রাহামের মতে, এই জাতীয় পদার্থের আণবিক ওজন বেশী হওয়ার দরুণ উহাদের অণুসমূহ যথেষ্ট বৃহদাকৃতি, এবং অভিস্রাবীয় চাপ অপেক্ষাকৃত কম হওয়ার ফলেই উহারা পরিব্যাপিত হইতে পারে না।

পদার্থের কোলয়ডীয় অবস্থা (Colloidal State of Matter) : পরবর্তীকালে বিভিন্ন গবেষণাদির ফলে কোলয়েড সম্পর্কে গ্রাহামের উল্লিখিতরূপ ধারণার যথেষ্ট মূলগত পরিবর্তন ঘটিয়াছে। বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষায় প্রমাণিত হইয়াছে যে,

(i) কোলয়েড বলিতে কোন নির্দিষ্ট শ্রেণীর পদার্থকে বুঝায় না ; কোলয়েড পদার্থের বিশেষ অবস্থা মাত্র। কারণ, অনেক সুপরিচিত কোলয়েডকে কেলাসিত করা

সম্ভব হইয়াছে, এবং অনেক কৃষ্ট্যালয়েডকে অল্পাধিক আয়াসে কোলয়েড অবস্থায় আনা যায়।

(ii) কোলয়ডীয় অবস্থার বৈশিষ্ট্যসূচক ধর্মাদি ক্ষুদ্র পদার্থকণিকা ও উহার সহিত সংশ্লিষ্ট অপেক্ষাকৃত অধিকতর পৃষ্ঠতলের উপর নির্ভরশীল, এবং এইজন্য কোলয়েড পৃষ্ঠতল রসায়নের অন্তর্গত।

নিম্নলিখিত তথ্যাদি হইতে উপরোক্ত বক্তব্যের সত্যতা সহজেই প্রতীয়মান হইবে। NaCl জলে প্রকৃত দ্রবণরূপে থাকে, কিন্তু উহাকে বেঞ্জিনে সহজেই কোলয়ডীয় অবস্থায় লওয়া যাইতে পারে ; সোডিয়াম ওলিয়েট্ (সাবান) অ্যালকোহলে পৃথক পৃথক অণু হিসাবে দ্রবীভূত হয়, কিন্তু জলে উহা বহুসংখ্যক অণুর বৃহদাকার জোট আকারে থাকে। সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, একই পদার্থ কোন একটি দ্রাবকে কৃষ্ট্যালয়েডের ন্যায় ও অপর কোন দ্রাবকে কোলয়েডের ন্যায় আচরণ করে ; সুতরাং 'কোলয়েড' শব্দটি কেবলমাত্র কোন সুনির্দিষ্ট শ্রেণীর যৌগের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করা অসমীচিন। উপরন্তু, 'কৃষ্ট্যালয়েড' শব্দটির প্রয়োগও বিশেষ যুক্তিযুক্ত নহে, কারণ, কোন কোন বৃহদাকৃতি অণুর (যথা প্রোটিন, পরা-অণু, ইত্যাদি) প্রতিসম প্রকৃতির দরুণ উহাদের কেলাসিত আকারে পাওয়া যায়। এমনকি কোন কোন ভাইরাস্ (virus) — যাহা জড় ও জীবনের মিলনসেতু, যথা তামাক মোসেয়িক ভাইরাস—অতি বৃহৎ অণুবিশিষ্ট (Mol wt. 30 million) হওয়া সত্ত্বেও কেলাসিত আকারে পাওয়া গিয়াছে। সুতরাং কোলয়েড মাত্রেই অকেলাসিত, গ্রাহামের এই প্রাচীন ধারণা একেবারেই ভুল প্রতিপন্ন হইয়াছে।

সংজ্ঞা ও নামকরণ (Definition and Nomenclature) : কোলয়ডীয় সিস্টেমের সংজ্ঞা নিম্নরূপ :—দুইটি দশাবিশিষ্ট (অর্থাৎ, **অসমসত্ত্ব**) যে **স্থায়ী** সিস্টেমে কোন একটি পদার্থ (সাধারণতঃ, কঠিন) অতি সূক্ষ্ম কণিকার আকারে অপর কোন পদার্থে (সাধারণতঃ, তরল) বিস্তৃত থাকে, তাহাকে কোলয়ডীয় সিস্টেম বলা হয়। কণিকাগুলিকে বলা হয় বিস্তৃত দশা (Disperse Phase) এবং মাধ্যমটিকে বলা হয় বিস্তার-মাধ্যম (Dispersion Medium)। উদাহরণ-স্বরূপ, কোলয়ডীয় গোল্ডে গোল্ড হইল বিস্তৃত দশা এবং জল বিস্তার-মাধ্যম।

কোলয়ডীয় দ্রবণকে সংক্ষেপে সল্ (Sol) বা অবদ্রবণ বলা হয়, যথা—গোল্ড সল্, জিলাটিন সল, ইত্যাদি। যে কোলয়ডীয় সিস্টেমের বিস্তার-মাধ্যম জল, তাহাকে বলা হয় হাইড্রোসল্ (Hydrosol) বা শুধু সল্ (sol)। বিস্তার-মাধ্যমটি অ্যালকোহল হইলে উহাকে বলা হয় অ্যালকোসল্।

লক্ষ্য করিতে হইবে কোলয়ডীয় দ্রবণ অসমসত্ত্ব ও প্রকৃত দ্রবণ সমসত্ত্ব প্রকৃতি-

বিশিষ্ট, অবশ্য, এমন কিছু কিছু দ্রবণ আছে যাহাতে এই উভয় প্রকার বৈশিষ্ট্যই বর্তমান। আবার, কোলয়ডীয় দ্রবণ ও নিলম্বন অর্থাৎ ঘোলা মিশ্রণের (suspension) পার্থক্য এই যে, কোলয়ডীয় দ্রবণ স্থায়ী, কিন্তু মিশ্রণকে যথেষ্ট সময় রাখিয়া দিলে উহা দুইটি সুনির্দিষ্ট দশায় পৃথগীভূত হইয়া যায়। নিম্নে বিভিন্ন প্রকার কোলয়ডীয় সিস্টেমের একটি তালিকা প্রদত্ত হইল; তন্মধ্যে সল্ জাতীয় কোলয়ডীয় সিস্টেমই (অর্থাৎ, তরলে কঠিন পদার্থ) সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ।

বিস্তার-মাধ্যম	বিস্তৃত দশা		
	গ্যাস	তরল	কঠিন
গ্যাস মাধ্যমে	--	কুয়াশা, এরোসল্	ধোঁয়া, ধূলি-মেঘ
তরল মাধ্যমে	ফেনা, সাবান-র উপরতল	ইমালসন্, দুগ্ধ	সল্, জেল্
কঠিন মাধ্যমে	পাকা চুল, পিউমিস্ পাথর	ওপাল পাথর, মাখন	কাব-কাচ (Au/glass), কঠিন অবদ্রবণ

কোলয়ডীয় কণিকার আকার (Size of the Colloidal Particles): নিম্নলিখিত তালিকা হইতে সাধারণ অণু ও কোলয়ডীয় কণিকার আকারের পার্থক্য সম্পর্কে একটি স্পষ্ট ধারণা করা যাইতে পারে।

আণবিক ব্যাস	কোলয়ডীয় দ্রবণ	নিলম্বন (Suspension)
10^{-8} হইতে 10^{-7} সে.মি. 0.1 $m\mu$ হইতে 1 $m\mu$	10^{-7} হইতে 10^{-5} সে.মি. 1 $m\mu$ হইতে 100 $m\mu$ অর্থাৎ, 10Å হইতে 1000Å	10^{-5} হইতে 10^{-3} সে.মি. >100 $m\mu$

[1 $m\mu$ (মিলিমাইক্রন) $=10$Å$=10^{-7}$ সে. মি. ; 1μ (মাইক্রন) $=10^{-6}$m]

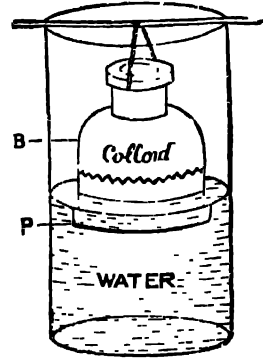
সুতরাং, কোলয়ডীয় কণিকার গড় ব্যাস (50 $m\mu$, অর্থাৎ পঞ্চাশ মিলিমাইক্রন), দৃশ্য আলোকের তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মোটামুটিভাবে দশ ভাগের এক ভাগ এবং সাধারণ পরমাণুর ব্যাসের মোটামুটিভাবে একশো গুণ বেশী। যিগ্‌মণ্ডি (Zsigmondy)-র গোল্ড সল্-ই সম্ভবতঃ সূক্ষ্মতম সল্; উহার কণিকার ব্যাস মোটামুটিভাবে 1.6 $m\mu$, অর্থাৎ হাইড্রোজেন অণুর ব্যাসের প্রায় দশ গুণ বেশী।

সাধারণ পরমাণু	2 হইতে 5Å (0.2 হইতে 0.5 $m\mu$)
সেলুলোজের সংগঠক সেলোবায়োজ একক ...	10.3Å (1.03$m\mu$)
ডিমের অ্যালবুমেন	4 $m\mu$
সেলুলোজ	15 হইতে 100 $m\mu$
কোলয়ডীয় কণিকা ·	মোটামুটিভাবে 2 হইতে 100 $m\mu$
মাইক্রোস্কোপের পর্যবেক্ষণ ক্ষমতার প্রান্তিক সীমা	প্রায় 250 $m\mu$
ইনফ্লুয়েঞ্জা ভাইরাস	100 $m\mu$
তামাকের ভাইরাস	300 $m\mu$
দৃশ্য আলোকের তরঙ্গদৈর্ঘ্য	400 হইতে 800 $m\mu$
ব্যাসিলি	প্রায় 750 $m\mu$
রক্তের লোহিত কণিকা	প্রায় 7,500 $m\mu$

বিরাট পৃষ্ঠতল: কোলয়ডীয় ধর্মের মূল কারণ (Large Surface: The Basis of Colloidal Properties): বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে যে-কোন প্রকার কোলয়েডের পৃষ্ঠতল ও আয়তনের অনুপাত খুব বেশী, এবং কোলয়ডীয় কণিকার পৃষ্ঠতলে ক্রিয়াশীল বিভিন্ন প্রকার বলের বিচিত্র ক্রিয়া-বিক্রিয়ার ফলেই যাবতীয় কোলয়ডীয় ধর্মের উৎপত্তি ঘটিয়া থাকে। কোলয়ডীয় অবস্থায় পদার্থের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল যে কত বেশী তাহা সহজেই বুঝা যাইতে পারে যদি আমরা লক্ষ্য করি যে, 1 সি সি আয়তনের কোন কঠিন পদার্থ একটি ঘনকের আকারে থাকিলে উহার পৃষ্ঠতলের আয়তন মাত্র 6 বর্গ সে. মি, কিন্তু ঐ একই ঘনককে 10^{-7}cm (1$m\mu$) পার্শ্বদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট একাধিক অতি ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র ঘনকে বিভক্ত করিলে পৃষ্ঠতলের মোট ক্ষেত্রফল দাঁড়ায় 6000 বর্গমিটার (প্রায় 1½ একর)।

ঝিল্লী-বিশ্লেষণ (Dialysis): ব্যাপনক্রিয়ার সাহায্যে ক্রস্টালয়েড ও কোলয়েডের পৃথগীকরণ পদ্ধতিকে বলা হয় ঝিল্লী-বিশ্লেষণ। পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, পার্চমেন্ট কাগজ ও অন্যান্য প্রকার ঝিল্লীর মধ্য দিয়া চলাচলে কোলয়েডের অক্ষমতা প্রথম লক্ষ্য করেন বিজ্ঞানী গ্রাহাম এবং কোন দ্রবণের কোলয়ডীয় প্রকৃতি সনাক্তকরণের ইহাই অদ্যাবধি সর্বাপেক্ষা সহজ উপায় এবং কোলয়েডের বিশুদ্ধীকরণে এই পদ্ধতি ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়। যে যন্ত্রের সাহায্যে এই পদ্ধতিকে বাস্তবে রূপায়িত করা হয় তাহাকে বলা হয় ঝিল্লী-বিশ্লেষক (Dialyser); ইহা জলে অর্ধনিমজ্জিত পার্চমেন্ট বা কোলোডিয়ন নির্মিত একটি থলি মাত্র (110 নং চিত্রে সাধারণ ধরণের একটি ঝিল্লী-বিশ্লেষক যন্ত্র দেখানো হইয়াছে)। একটি ছোট বেল-জারের (B) তলদেশে একটি পার্চমেন্ট কাগজ (P) বিস্তৃত

করা হয় এবং বেল-জারটিকে জলে ঝুলাইয়া রাখা হয়। কৃস্ট্যালয়েড ও কোলয়েডের মিশ্রণটিকে ঝিল্লী-বিশ্লেষক যন্ত্রে লওয়া হয় এবং বহিঃস্থ পাত্রের জল কিছুক্ষণ পর পর পরিবর্তন করা হয়। কৃস্ট্যালয়েডটি ঝিল্লীর মধ্য দিয়া ধীরে ধীরে বাহিরে চলিয়া আসে এবং কোলয়ডীয় দ্রবণটি বিশুদ্ধ অবস্থায় পাত্রে পড়িয়া থাকে। কোলয়েড ঘটিত যাবতীয় পরীক্ষানিরীক্ষায় আজকাল পার্চমেণ্ট কাগজের পরিবর্তে কোলোডিয়ন বা স্বচ্ছ সেলোফেন কাগজ ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়।

চিত্র 110 –ঝিল্লিক-বিশ্লেষক যন্ত্র

তড়িৎ-ঝিল্লী বিশ্লেষণ (Electrodialysis) : কোলয়েড কক্ষের মধ্য দিয়া তড়িৎপ্রবাহ চালনা করিলে উহা ঝিল্লী-বিশ্লেষণ প্রক্রিয়ার সাধারণ তাপীয় ব্যাপন-ক্রিয়াকে আরও সহায়তা করে। কৃস্ট্যালয়েড হইতে উদ্ভূত আয়নসমূহ ঝিল্লীর মধ্য দিয়া বহির্গত হয় এবং কোলয়েডটি অবশেষে সম্পূর্ণভাবে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থমুক্ত হয়। ইদানীং এই নীতির ব্যবহারিক প্রয়োগে সমুদ্রজল হইতে শিল্পভিত্তিকভাবে বিশুদ্ধ জল উৎপাদন করা সম্ভব হইয়াছে (**সমুদ্রজলের লবণমুক্তকরণ**)।

কৃত্রিম কিডনী (হেমোডায়ালাইজার) (Artificial Kidney; Hemodialyser) : মোটামুটি গত দশকে মানবদেহের কিডনী ক্ষতিগ্রস্ত বা ক্রিয়াহীন হইলে তৎপরিবর্তে রক্তের পর্যায়ক্রমিক ঝিল্লী-বিশ্লেষণের ভিত্তিতে ক্রিয়াশীল কৃত্রিম কিডনী ব্যবহারের কলাকৌশল উদ্ভাবিত হইয়াছে। সেলোফেন নির্মিত দুইটি সম-কেন্দ্রিক নলের ভিতরেরটির মধ্য দিয়ে রক্ত প্রবাহিত করা হয় এবং নল দুইটির মধ্যবর্তী স্থানে জল প্রবাহিত করা হয়। ইহার ফলে রক্তের অ-কোলয়ডীয় অবিশুদ্ধিসমূহ সেলোফেন ঝিল্লীর মধ্য দিয়া বাহির হইয়া আসে, অর্থাৎ ঝিল্লী-বিশ্লেষক যন্ত্রটি মোটামুটিভাবে স্বাভাবিক কিডনীর ন্যায় কার্য করে।

কোলয়েড রাখিয়া দিলে থিতাইয়া পড়ে না কেন? (Why Colloids do not settle down on standing) : কোলয়েড থিতাইয়া না পড়িবার মূল কারণ অতি অবশ্যই ব্রাউনীয় গতিবিধি (৫১৬ পৃষ্ঠা), কোলয়ডীয় কণিকাসমূহের অতি ক্ষুদ্র আকারের ফলে এইরূপ গতিবিধির উৎপত্তি ঘটে এবং উহা কণিকাগুলিকে থিতাইয়া পড়িতে বাধা দেয়। অবশ্য, ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র কণিকাসমূহের পারস্পরিক সমবায়ে অপেক্ষাকৃত বৃহদাকার কণিকা গঠিত হওয়া সম্ভব এবং উহা থিতাইয়া পড়িতে

পারে। কিন্তু নিম্নলিখিত দুইটি কারণে (Electric Charge and Hydration) সাধারণতঃ এইরূপ ঘটিতে পারে না :—

(i) কোলয়ডীয় কণিকাসমূহের তড়িতান্বিত প্রকৃতির দরুণ উহাদের পরস্পরের মধ্যে বিকর্ষণ বল ক্রিয়া করে এবং উহা একাধিক কণিকার সমন্বয়ে অপেক্ষাকৃত বৃহদাকার কণিকার উৎপত্তিকে প্রতিরোধ করে। দ্রাবক-বিরোধী সলের ক্ষেত্রে ইহা অতি গুরুত্বপূর্ণ।

(ii) প্রতিটি কোলয়ডীয় কণিকার সহিত বহুসংখ্যক দ্রাবক অণু সংযুক্ত থাকে এবং দ্রাবকের এইরূপ আস্তরণের দরুণ কোলয়ডীয় কণিকাসমূহ পরস্পর মিলিত হইয়া অপেক্ষাকৃত বৃহদাকার কণিকা গঠন করিতে পারে না। যে-কোন দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড, যথা জিলেটিন, আটা, ইত্যাদির ন্যায় তীব্র জল-আকর্ষী (hydrophilic) কোলয়েড,—ইহাদের স্থায়িত্বের ইহা অন্যতম গুরুত্বপূর্ণ কারণ।

দ্রাবকের সহিত সংযোগ-প্রবণতার বিচারে কোলয়েডের শ্রেণী-বিভাগ (Classification of Colloids on the Basis of Solvent Affinity) : বিভিন্ন প্রকার কোলয়েড্‌কে সাধারণভাবে দুই ভাগে বিভক্ত করা যায়, যথা (i) **দ্রাবক-বিকর্ষী (Lyophobic) কোলয়েড্‌** এবং (ii) **দ্রাবক-আকর্ষী (Lyophilic) কোলয়েড্‌**। কোলয়েড্‌ বলিতে সাধারণতঃ কোলয়ডীয় দ্রবণ বুঝায়, কিন্তু আণবিক কোলয়েডের ক্ষেত্রে (যথা জিলেটিন) দ্রবণ ও কঠিন উভয়কেই বুঝায়। যে-কোন কোলয়ডীয় দ্রবণকে সংক্ষেপে সল্‌ (Sol) বা অবদ্রবণ বলা

(১) দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েড্‌ (Lyophobic Colloid)	(২) দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড্‌ (Lyophilic Colloid)
অপর নাম :—	অপর নাম :
(i) বিস্তার কোলয়েড্‌ (Dispersion Colloid)	(i) আণবিক কোলয়েড্‌ (Molecular Colloids) বা পরা-অণু বা বৃহদণু
(ii) নিলম্ব কোলয়েড্‌ (Suspensoids)	(ii) ইমাল্‌সয়েড্‌ (Emulsoids)
(iii) দ্রাবক বিরোধী কোলয়েড	(iii) সহজাত কলয়েড্‌ (Intrinsic Colloids)
(iv) কণাদল	(iv) আঠাল মিশ্রণ
উদাহরণ : গোল্ড সল্‌, ফেরিক হাইড্রক্সাইড্‌ সল্‌, সিলিসিক অ্যাসিড সল্‌ ও জেল্‌, ইত্যাদি।	উদাহরণ : গঁদ, শ্বেতসার, আঠা, প্রোটিন, সেলুলোসিক্‌স্‌, পরা-আণবিক পদার্থ (high polymers), ইত্যাদি।

(৩) সংযোজন কোলয়েড্‌ (Association Colloid)

হয়। এই দুই শ্রেণীর কোলয়েড্ অন্য কয়েকটি নামেও পরিচিত এবং উপরে সেই নামগুলি তালিকাভুক্ত করা হইল এবং সবিশেষ আলোচনার পর পার্থক্যগুলি সারাংশিত করা হইল।

(১) **দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েড** (কণাদল) (Lyophobic colloids; Suspensoids)—কোলয়েড্ আলোচনার প্রথমেই বোঝা দরকার যে, দুই প্রকার সিস্টেমকে কোলয়ডীয় দ্রবণ আখ্যা দেওয়া হয়, যাহাদের মধ্যে যোগসূত্র খুবই সামান্য। ধরা যাক, সোনা অথবা আর্সেনিক সালফাইড। ইহারা জলে অদ্রবণীয় হইলেও বিশেষ প্রক্রিয়ায় উহাদের এমন দ্রবণ প্রস্তুত করা যায় যাহাদের আপাত-দৃষ্টিতে সমসত্ত্ব বলিয়া বোধ হয়। প্রকৃত বিচারে এই Gold Sol বা Arsenic Sulphide Sol যদিও সম্পূর্ণ স্বচ্ছ তবুও ইহারা কণাদল ভিন্ন কিছুই নয়। ইহার সহজ দুটি প্রমাণ হইল এই যে, ইহারা সেলোফেন বা পার্চমেণ্ট কাগজের মধ্য দিয়া পরিব্যাপিত হয়না (ঝিল্লী বিশ্লেষণ) ও দ্বিতীয়তঃ ইহারা আলোক বিচ্ছুরণ-সক্ষম (Tyndall Effect), এমনকি পরা-অণুবীক্ষণ (Ultramicoscope) যন্ত্রে কণাগুলির অস্তিত্ব দৃশ্যমান হয়। সুতরাং এদের কণাদল বলাই যুক্তিযুক্ত। এদের বৈজ্ঞানিক পরি-ভাষায় দ্রাবক-বিকর্ষী বা দ্রাবক-বিরোধী (Lyophobic) কোলয়েড্ বলা হয়। উপরন্তু যেহেতু সমসত্ত্ব কঠিনকে বিস্তৃত করিয়া এই প্রকার কোলয়েড্ বানান হয় সেইজন্য এই শ্রেণীকে বিস্তার কোলয়েড্ (Dispersion Colloid)-ও বলা হয়। এই কণাগুলি সাধারণতঃ তড়িতায়িত অবস্থায় থাকে ও এই তড়িৎ- আধানই ইহাদের স্থায়িত্বের কারণ।

(২) **দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড্** (বৃহদাণবিক কোলয়েড বা পরা-অণু) (Lyophilic Colloids or Molecular Colloids or Big molecules): পক্ষান্তরে, অপর এক শ্রেণীর কোলয়েড্ আছে—কোলয়েডের আবিষ্কর্তা গ্রাহাম যাহাদিগকে আদিকালে কোলয়েড্ আখ্যা দিয়েছিলেন—যাহাদের অণুসমূহই যথেষ্ট বৃহদাকার এবং কোলয়ডীয় কণিকার সহিত তুলনীয়। এই কারণে এই ধরণের পদার্থের অনেকপ্রকার কোলয়ডীয় ধর্ম লক্ষ্য করা যায় এবং উহাদের বলা হয় আণবিক কোলয়েড্ (Molecular colloids)। অ্যালবুমিন, জিলেটিন, ইত্যাদি, বিভিন্ন প্রোটিন, স্টার্চ, সেলুলোজ, ইত্যাদি পলি-স্যাকারাইড জাতীয় পদার্থ ও উহাদের উৎপন্নকগুলি এবং বৃহৎ-আণবিক (giant molecular) পদার্থাদি এই শ্রেণীর অন্তর্গত, কারণ উহাদের আণবিক ওজন অত্যধিক প্রায় 30,000 হইতে কয়েক লক্ষ পর্যন্ত হইতে পারে। এই শ্রেণীর কোলয়েডের জলের (বা দ্রাবকের) সহিত যথেষ্ট উল্লেখযোগ্য সংযোগ-প্রবণতা আছে, এজন্য ইহাদের বলা হয়

দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড। এই ধরণের কোলয়েড্ প্রস্তুত করিতে কোন বিশেষ পদ্ধতির প্রয়োজন হয় না, কঠিন পদার্থটিকে কোন উপযুক্ত তাপমাত্রায় দ্রাবকের সহিত মিশ্রিত করাই যথেষ্ট। এই ধরণের কোলয়ডীয় কণিকার সহিত এত অধিক মাত্রায় দ্রাবক অণু সংযোজিত থাকে যে পরা-অণুবীক্ষণ যন্ত্রে এই ধরনের কোলয়ডীয় দ্রবণকে প্রায়শঃই স্বচ্ছ সমসত্ব বলিয়া বোধ হয়। এই প্রকার কোলয়েড্‌কে অনেক সময় ইমালসন কোলয়েড্ (emulsoid) বা সহজাত কোলয়েড্ (intrinsic colloid) ও বলা হয়। সুতরাং, দ্রাবক-আকর্ষী ও দ্রাবক-বিরোধী কোলয়ডের মূল পার্থক্য এই যে, প্রথমোক্ত প্রকার কোলয়েড্ সমূহের স্থায়িত্বের মূল কারণ উহাদের তীব্র দ্রাবক-সংযোজন, এবং দ্বিতীয় প্রকার কোলয়েডের ক্ষেত্রে উহাদের তড়িৎ-আধান।

(৩) **সংযোজন কোলয়েড** (Association Colloids): এই শ্রেণীর কোলয়েড এমন অণু-সমবায়ে গঠিত যাহার এক অংশ দ্রাবক-বিরোধী ও অপর অংশ দ্রাবক আকর্ষী, সুতরাং ইহারা উপরে উল্লিখিত দুই প্রধান শ্রেণীর মধ্যবর্তী; উদাহরণ: সাবান, ডিটারজেন্টস্, ইত্যাদি। কোন সাবান, ধরা যাক, সোডিয়াম পামিটেট জলে দ্রবীভূত করিলে উহা Na^+ আয়ন ও পামিটেট আয়নে বিয়োজিত হয়। কিন্তু পামিটেট আয়নের এক অংশ দ্রাবক-বিরোধী হওয়ার জন্য এবং সেই অংশের তীব্র পারস্পরিক আকর্ষণহেতু এইরূপ বহু আয়নের সমবায়ে কোলয়ডীয় আকারের আয়ন-জোট উৎপন্ন হয় এবং দ্রবণে এই ধরনের আণবিক জোটসমূহ পৃথক পৃথক অণু বা আয়নের সহিত পরাবর্ত্য সাম্যাবস্থায় থাকে। এই ধরনের আয়ন-জোটে অবশ্য স্বল্পসংখ্যক অবিয়োজিত অণুও আবদ্ধ থাকিতে পারে, এবং উহাদের বলা হয় **মিসেল** (micelle)। সাবান দ্রবণের যাবতীয় কোলয়ডীয় ধর্মাদি এইরূপ মিসেলের উপস্থিতির উপর নির্ভরশীল। এই ধরনের কোলয়ডীয় দ্রবণকে বলা হয় সংযোজন কোলয়েড্ (Association Colloids)।

সাবান মিসেলের আয়নীয় প্রকৃতির জন্য উহারা উত্তম তড়িৎ-পরিবাহী। সুতরাং সাবান দ্রবণ কোলয়ডীয় ধর্মবিশিষ্ট মোটামুটি তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ এবং এই কারণে উহাকে অনেক সময় কোলয়ডীয় তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ (Colloidal Electrolyte) বলা হয়। এইরূপ নামকরণ অবশ্য বিশেষ যুক্তিযুক্ত নহে, কারণ অনেক সংযোজন কোলয়েডই অ-তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ। সংযোজন কোলয়ডের মুখ্য লক্ষণ হইল মিসেলসমূহ ও উহাদের উৎপাদক প্রাথমিক একক-গুলির পারস্পরিক পরাবর্ত্য সাম্যাবস্থা। বিভিন্ন রঞ্জক পদার্থ, ডিটারজেন্ট্ এবং অনেক পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ এই শ্রেণীর অন্তর্গত।

দ্রাবক-আকর্ষী ও দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েডের পার্থক্য

দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েড (বিস্তার কোলয়েড বা কণাদল)	দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড (ইমালসয়েড্ বা পরা-আণবিক কোলয়েড)
1 সাধারণতঃ অজৈব পদার্থ: ধাতু, সালফাইড, অক্সাইড, ইত্যাদি।	1 সাধারণতঃ জৈব পদার্থ: স্টার্চ, প্রোটিন, আঠা, ইত্যাদি।
2. সাধারণ বা পরা-অণুবীক্ষণ যন্ত্রে দেখা যায়।	2 অণুবীক্ষণ বা পরানুবীক্ষণ যন্ত্রে দেখা যায় না।
3 তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ দ্বারা সহজেই তঞ্চিত হয় (coagulated)।	3 অত্যন্ত স্থায়ী, সহজে তঞ্চিত হয় না। অ্যালকোহল, অ্যাসিটোন, ইত্যাদি জল শোষক পদার্থ যুক্ত করিলে, অথবা অনেক সময় শীতল করিলে তঞ্চিত হয়।
4 অপরাবর্ত্য তঞ্চনক্রিয়া ঘটে।	4 তঞ্চনক্রিয়া পরাবর্ত্য হওয়ার প্রবণতা।
5 দ্রবণের সান্দ্রতা দ্রাবকের (সাধারণতঃ জল) সমান।	5 দ্রাবক (জল) অপেক্ষা অনেক সান্দ্র।
6 সহজে জিলেটিনের ন্যায় ঘনীভূত হয় না এবং তড়িৎ-আধান পরিবর্তনের বিচারে অত্যন্ত অস্থায়ী।	6. অতি সহজে জিলেটিনের ন্যায় ঘনীভূত হয় এবং উহাদের সম-তড়িৎ বিন্দু (Iso-electric point) থাকে।
7 ঘনত্ব, প্রতিসরণাংক, ইত্যাদি মিশ্রণ সূত্র মানিয়া চলে।	7 ভৌত ধর্মাদি মিশ্রণ সূত্র মানিয়া চলে না।
8. পরোক্ষ পদ্ধতিতে প্রস্তুত করা হয়।	8 সাধারণ দ্রবণের অনুরূপ পদ্ধতিতে প্রস্তুত করা হয়।

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, এই দুই প্রকার কোলয়েডের পার্থক্য সর্বপ্রকারে সুনির্দিষ্ট নহে। ফেরিক হাইড্রক্সাইড সল্ নিশ্চিতভাবে দ্রাবক-বিকর্ষী শ্রেণীভুক্ত, কিন্তু অনুবীক্ষণ যন্ত্রে উহাকে বিশেষ স্পষ্টভাবে দেখা যায় না। আবার, সিলিসিক অ্যাসিডের ন্যায় দ্রাবক-আকর্ষী সলে কোন কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ সামান্য পরিমাণেও যুক্ত করিলে উহা তঞ্চিত হয়।

কোলয়ডীয় দ্রবণ প্রস্তুতি

দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড—জিলেটিন, স্টার্চ, সাবান, রঞ্জক পদার্থ, ইত্যাদি জল-আকর্ষী জৈব যৌগকে উপযুক্ত তাপমাত্রায় জলে দ্রবীভূত করিলেই, কিম্বা কোন পরা-আণবিক পদার্থকে (high polymers) যথা সেলুলোজ নাইট্রেট্,

পলিস্টাইরিন, ইত্যাদি উপযুক্ত দ্রাবকে দ্রবীভূত করিলেই উহাদের কোলয়ডীয় দ্রবণ উৎপন্ন হয়।

দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েড—এই জাতীয় কোলয়েড্ বা কণাদল প্রস্তুত করিতে বিশেষ ধরণের পদ্ধতি অবলম্বন করা প্রয়োজন হয়। এই জাতীয় যাবতীয় পদ্ধতিকে মোটামুটি দুই ভাগে ভাগ করা যায়ঃ

সংযুক্তি পদ্ধতি (Condensation Method)	বিভাজন পদ্ধতি (Disintegration Method)
এই পদ্ধতিতে অণুসমূহ বা সূক্ষ্ম কণিকাসমূহ জোটবদ্ধ হয় এবং কোলয়ডীয় আকারের কণা উৎপন্ন হয়, যথা কুয়াশার উৎপত্তি, রাসায়নিক প্রক্রিয়ায় সল্-এর উৎপত্তি, ইত্যাদি।	এই পদ্ধতিতে বড়দানার বস্তুকে বিচূর্ণ করিয়া, কোলয়ডীয় আকারের কণিকায় পরিণত করা হয়, যথা Colloid Mill-এর সাহায্যে কিংবা Electric arc-এর সাহায্যে কোলয়ড প্রস্তুতি।

নিম্নে কয়েকটি সল্-প্রস্তুতি অতি সংক্ষিপ্তভাবে বর্ণিত হইল:

As_2S_3 সল্	1% আর্সেনিয়াস অক্সাইডের জলীয় দ্রবণের সহিত সম্পৃক্ত H_2S দ্রবণ মিশাইলেই স্বচ্ছ হলুদবর্ণ কোলয়েড প্রস্তুত হয়। H_2 গ্যাস চালিত করিয়া অতিরিক্ত H_2S দূর করিয়া কোলয়েড্‌টি বিশুদ্ধ করা হয়।
$Fe(OH)_3$ Sol	সদ্য প্রস্তুত সম্পৃক্ত $FeCl_3$ দ্রবণ বিন্দু বিন্দু করিয়া ফুটন্ত জলে (12 c.c. 34% $FeCl_3$, 750 c.c. জলে) ঢালিলে আর্দ্র-বিশ্লেষিত হইয়া সুন্দর লালবর্ণের সল্ প্রস্তুত হয়। ঝিল্লী-বিশ্লেষণ দ্বারা বিশুদ্ধ করা হয়।
Silicic Acid Sol	সোডিয়াম সিলিকেট (অপর নাম Water glass বা Soluble glass) দ্রবণে (আপেক্ষিক গুরুত্ব 1.14) 4(N) HCl আলোড়িত অবস্থায় যুক্ত করিয়া দ্রবণটি অ্যাসিড করা হয়। তারপর 2 — 3 গুণ আয়তন জল যুক্ত করিয়া ঝিল্লী-বিশ্লেষণ দ্বারা বিশুদ্ধ করা হয়।
Silicic Acid gel	অপেক্ষাকৃত গাঢ় সোডিয়াম সিলিকেট দ্রবণে যথেষ্ট অ্যাসিড যুক্ত করিয়া রাখিয়া দিলে সল্‌টি কঠিন জেল হইয়া যায়। অত্যধিক ঝিল্লী বিশ্লেষণ করিলেও এই সল্-এর এই প্রকার জেল হইবার প্রবণতা দেখা যায়।

Sulphur Sol (Oden's)	সোডিয়াম থায়োসালফেটের ($Na_2S_2O_3$) দ্রবণে বিশুদ্ধ H_2SO_4 যুক্ত করিলে সালফার অধঃক্ষিপ্ত হয়। এই অধঃক্ষেপকে দ্রুত ঠাণ্ডা জলে ধৌত করিয়া জলে নাড়া চাড়া করিলে উহা কোলয়েড অবস্থায় দ্রবীভূত হয়। ইহা অপলয়ন (Peptization)-এর উদাহরণ।
Gold Sol (Zsigmondy's) [জ্‌সিগমন্ডির গোল্ড সল্]	গোল্ড ক্লোরাইডকে HCHO, ট্যানিক অ্যাসিড, গ্লুকোস, P অথবা হাইড্রাজিন, ইত্যাদি দ্বারা বিজারণ :— 120cc পুনর্পাতিত জলে 15 mg গোল্ড হাইড্রোক্লোরাইড ($HAuCl_4$, $3H_2O$) ও 37 mg বিশুদ্ধ K_2CO_3 দ্রবীভূত করিয়া উহাতে ফসফরাসের 0.5 সি সি ইথারীয় লঘু দ্রবণ যুক্ত করিলে উজ্জ্বল লালবর্ণের সল উৎপন্ন হয়। এই সলে তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ যুক্ত করিলে কোলয়ডীয় কণিকাগুলির আকার বৃদ্ধি হেতু সলটির লাল বর্ণ (বেগুনী আভাযুক্ত) নীল বর্ণে পরিবর্তিত হয়।
কোলয়ডীয় ধাতু (Bredig's Method)	ঈষৎ ক্ষারীয় ঠাণ্ডা জলে নিমজ্জিত দুইটি ধাতুর তার (Au, Ag, Pt, etc)-এর মধ্যে বৈদ্যুতিক Arc প্রতিষ্ঠিত করিলে এই প্রকার ধাতুর কোলয়ডীয় দ্রবণ তৈয়ারী হয়।
কোলয়ডীয় জৈব পদার্থ	রোজিন, S বা Stearic acid এর অ্যালকোহলে দ্রবণ জলে ফোঁটা ফোঁটা ঢালিয়া ও পরে ঈষৎ গরম করিয়া অ্যালকোহল তাড়াইয়া দিয়া ইহাদের স্থূল কণাদল সৃষ্টি করা যায়। Cataphoresis, Coagulation, Tyndall effect, ইত্যাদি পরীক্ষার জন্য এই প্রকার কোলয়ডীয় দ্রবণ উপযোগী।

কোলয়ডীয় দ্রবণের ধর্ম (Properties of Colloidal Solutions)

সাধারণ ধর্ম : (ক) **বর্ণ :** কোন পদার্থের কোলয়ডীয় দ্রবণের বর্ণ ঐ পদার্থটির নিজস্ব বর্ণের অনুরূপ নাও হইতে পারে। জ্‌সিগমন্ডি পদ্ধতিতে প্রস্তুত গোল্ড সলের বর্ণ লাল, বা লাল ও নীলের মিশ্রণ, বর্ণের এইরূপ পার্থক্য কোলয়ডীয় কণিকাগুলির আকারের উপর নির্ভরশীল। সিলভার সলের বর্ণ ধূসর বা সবুজাভ ধূসর। সালফার সল প্রতিফলিত আলোকে বর্ণহীন, বা হাল্কা হলুদ বা গাঢ় হলুদবর্ণ দেখায়, কিন্তু নির্গত আলোকে (transmitted light) উহার

বর্ণ লাল। কোন কোন ক্ষেত্রে সলের বর্ণের ভিত্তিতে উহার কণিকার আকারও গণনা করা সম্ভব হইয়াছে।

(খ) **কোলয়ডীয় কণিকার আকৃতি ঃ—**

(i) **জল-বিকর্ষী কোলয়েড** (Hydrophobic Sols) ঃ ইহাদের কণাগুলি যদিও অধিকাংশ ক্ষেত্রে মোটামুটি গোল আকৃতির হয় কিন্তু কোন কোন সল-এর কণাগুলি অপ্রতিসম আকৃতির (দণ্ড বা থালার ন্যায়) হয়। V_2O_5 সল্, Ferric Hydroxide সল, Patulitic Acid সল, ইত্যাদি কোন কোন সল্‌কে আলোড়িত করিলে উহা সিল্কের ন্যায় চক্‌চক্ করে এবং ইহার কারণ উহাদের কণাগুলির অপ্রতিসম আকৃতি।

(ii) **জল-আকর্ষী কোলয়েড** (Hydrophilic Colloids)—প্রোটিনের আকৃতি সম্বন্ধে, বস্তুতঃ পরা-অণুদের (High Polymers) আয়তন ও আকৃতি সম্বন্ধে, ইদানীংকালে অসংখ্য গবেষণা চলিতেছে এবং তাহার ফলে এ সম্বন্ধে অনেক কিছু জানা গিয়াছে। রক্ত ও দুধের প্রোটিন সমূহ (albumins and globulins) মোটামুটি গোলাকার, কিন্তু প্রাণিদেহ যে-সকল প্রোটিন দ্বারা গঠিত তাহারা তন্তুর ন্যায় আকৃতিবিশিষ্ট, অর্থাৎ উহাদের অণু যথেষ্ট শক্ত ও লম্বা ধরণের (যথা, ত্বক ও হাড়ের কোলাজেন, মাংসপেশীর মায়োসিন, ইত্যাদি)। ইহা নিতান্তই স্বাভাবিক, কারণ দণ্ড ও তন্তু বাস্তু-উপকরণ হিসাবে যথেষ্ট উপযোগী হইলেও তরল-প্রবাহের ব্যাপারে উহারা নিতান্তই অনুপযুক্ত, কারণ উহারা কৈশিক নলের নালী অবরুদ্ধ করিয়া তরল-প্রবাহ বন্ধ করিয়া দিতে পারে। রক্ত ঘনীভূত হইবার সময় ফাইব্রিনোজেন প্রোটিনটি লম্বা তন্তু আকৃতি প্রাপ্ত হয়।

(গ) **ঘনত্ব ঃ** দ্রাবক-বিকর্ষী সলের ঘনত্ব সাধারণ মিশ্রণ-সূত্র মানিয়া চলে। কিন্তু জিলেটিন, আঠা, প্রভৃতি দ্রাবক-আকর্ষী সলের ক্ষেত্রে জলের সহিত উহাদের তীব্র পারস্পরিক ক্রিয়া-বিক্রিয়ার ফলে সিস্টেমের মোট আয়তনের হ্রাস ঘটে; সুতরাং দ্রবণের ঘনত্ব তত্ত্বগতভাবে গণনা করা সম্ভব নহে। উদাহরণস্বরূপ, 100 সি. সি. জলে 10 গ্রাম জিলেটিন দ্রবীভূত করিয়া প্রাপ্ত কোলয়ডীয় দ্রবণের আয়তন মাত্র 96 07 সি. সি।

(ঘ) **অভিস্রাবীয় চাপ ও আণবিক ওজন ঃ** কোলয়ডীয় দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপ সাধারণতঃ খুব কম, এবং **দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েডের** ক্ষেত্রে উহা পরীক্ষামূলকভাবে নির্ধারণ করা অসম্ভব, কারণ এই ধরণের কোলয়ডীয় দ্রবণকে সম্পূর্ণভাবে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থমুক্ত করা অত্যন্ত অসুবিধাজনক। অতি সামান্য পরিমাণ তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের উপস্থিতিও কোলয়ডীয় দ্রবণের অভিস্রাবীয় চাপকে এত অধিক মাত্রায় প্রভাবিত করে যে অনেক ক্ষেত্রেই কোলয়েডজনিত প্রভাবের

উপরোক্ত ধারণার সত্যতা অতি সহজ গণনা দ্বারা প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। সাধারণ কোলয়ডীয় কণিকার ব্যাস, ধরা যাক, অক্সিজেন অণুর ব্যাস অপেক্ষা মোটামুটিভাবে 10^3 গুণ বেশি ; সুতরাং, উহার ভর অক্সিজেন অণুর ভর অপেক্ষা $(10^3)^3 = 10^9$ গুণ অধিক। সুতরাং যদি ধরিয়া লওয়া হয় যে, এইরূপ কোলয়ডীয় কণিকার গতিশক্তি সাধারণ গ্যাসীয় অণুর গতিশক্তির সমান, তাহা হইলে কণিকাটির গতিবেগ গ্যাসীয় অণুর $1/\sqrt{10^9}$ গুণ হইবে। এখন, অক্সিজেন অণুর গতিবেগ মোটামুটিভাবে 5×10^4 সে. মি./সেকেণ্ড (১৯ পৃষ্ঠা) ; সুতরাং, সাধারণ আকারের কোলয়ডীয় কণিকার গতিবেগ হইবে মোটামুটিভাবে $5 \cdot 10^4/\sqrt{10^9}$, অর্থাৎ প্রতি সেকেণ্ডে কয়েক সেন্টিমিটার, এবং ইহা কণিকাগুলির গতিবিধি চাক্ষুষ পর্যবেক্ষণের পক্ষে অবশ্যই যথেষ্ট মন্থর ও উপযোগী।

বৈদ্যুতিক ধর্ম ঃ (ক) কোলয়েডের তড়িৎ আধান ও ক্যাটাফোরেসিস (Electrical Properties ; (a) Electric Charge of Colloids and Cataphoresis) ঃ দ্রাবক-বিরোধী ও দ্রাবক-আকর্ষী উভয় প্রকার কোলয়ডীয় কণিকাই তড়িতান্বিত কণিকা। সুতরাং, কোলয়ডীয় দ্রবণকে বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রে স্থাপন করিলে কোলয়ডীয় কণিকাগুলি উহাদের তড়িৎ-আধানের প্রকৃতির বিভিন্নতা অনুযায়ী ক্যাথোড বা অ্যানোডের দিকে গতিশীল হয় (তালিকা দ্রষ্টব্য)। প্রতি একক

ধনাত্মক আধানযুক্ত (+)	ঋণাত্মক আধানযুক্ত (−)
ধাতব হাইড্রক্সাইড সল, যথা $Fe(OH)_3$ sol, $Al(OH)_3$ sol, $Cr(OH)_3$ sol, ইত্যাদি। অ্যাসিড দ্রবণে দ্রবীভূত বিভিন্ন প্রোটিন। কোন কোন ক্ষারীয় রঞ্জক পদার্থ।	বিভিন্ন ধাতুর সল্ যথা, Au-sol, Pt-sol, ইত্যাদি। সালফার sol, বিভিন্ন সালফাইড যথা, As_2S_3-sol ইত্যাদি। সিলিসিক অ্যাসিড Sol, ভ্যানেডিয়াম পেন্টক্সাইড Sol। জৈব কোলয়েড সমূহ, যথা, স্টার্চ, গাম অ্যারাবিক জিলেটিন, ইত্যাদি। কোন কোন অ্যাসিডধর্মী রঞ্জক পদার্থ।

বিভব-ঢালের ক্ষেত্রে প্রতি সেকেণ্ডে উহাদের গতিবেগ মোটামুটিভাবে এক মাইক্রনের (μ, এক মিলিমিটারের এক-সহস্রাংশ, 10^{-6}m) কাছাকাছি, অর্থাৎ সাধারণ আয়নের তুলনায় এইরূপ কোলয়ডীয় একক মোটামুটিভাবে পাঁচগুণ মন্থর গতি। বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রে কোলয়ডের এইরূপ গতিবিধিকে বলা হয় **ক্যাটাফোরেসিস** (অথবা, সাধারণভাবে **ইলেকট্রোফোরেসিস**)। ইলেকট্রোফোরেসিস সংক্রান্ত যাবতীয় ঘটনা ব্যাখ্যার সুবিধার্থে মনে করা হয় যে, কোলয়ডীয় কণিকাগুলির পৃষ্ঠতল ও দ্রবণের মধ্যে অবশ্যই কোন বিভবপ্রভেদের অস্তিত্ব আছে, যাহার প্রভাবে কণিকাগুলির এইরূপ গতিবিধির উৎপত্তি ঘটে। এই বিভবকে বলা

হয় জেটা-বিভব (Zeta Potential) এবং উহার মান সাধারণতঃ 50 মিলিভোল্টের কাছাকাছি।

সম-তড়িৎ বিন্দু (Iso-electric Point) : দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়ডসমূহ, বিশেষতঃ বিভিন্ন ধরণের প্রোটিন, যথা অ্যালবুমিন, গ্লোবুলিন, জিলেটিন, ইত্যাদি উভধর্মী প্রকৃতিবিশিষ্ট (ampholyte), উহারা তীব্র অ্যাসিড দ্রবণে ধনাত্মক ও ক্ষারীয় দ্রবণে ঋণাত্মক তড়িৎ-বিশিষ্ট হইয়া থাকে। এই ধরণের প্রত্যেক উভধর্মী কোলয়েডের ক্ষেত্রে হাইড্রোজেন আয়নের এমন কোন সুনির্দিষ্ট গাঢ়ত্ব লক্ষ্য করা যায়, যে $[H^+]$ গাঢ়ত্বের দ্রবণে কোলয়েডটি ক্যাথোড বা অ্যানোড কোনদিকেই গতিশীল হয় না। হাইড্রোজেন আয়নের এই গাঢ়ত্বের সংশ্লিষ্ট pH-কে বলা হয় কোলয়েডটির **সম-তড়িৎ বিন্দু** (iso-electric point), এবং অধিকাংশ শ্রেণীর কোলয়েডের ক্ষেত্রেই কোন স্বল্প pH বিস্তারের মধ্যে এইরূপ ঘটে। বিভিন্ন উৎস হইতে প্রাপ্ত হেমোগ্লোবিনের সম-তড়িৎবিন্দু 4.3 হইতে 5.3 pH-বিস্তারের মধ্যবর্তী এবং জিলেটিনের ক্ষেত্রে উহা 4.7 pH-এর কাছাকাছি।

দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েডের তড়িৎ-আধানের উৎস (Origin of Charge of Lyophobic Colloids) : কোলয়ডীয় কণিকার তড়িৎ-আধানের উৎপত্তির মূল কারণ উহাদের পৃষ্ঠলগ্নিত বিভিন্ন তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের মূলকের তড়িৎ-বিয়োজনক্রিয়া। এই মূলকগুলি কোলয়েড অণুটির অংশ হইতে পারে, অথবা কোলয়েডটির তঞ্চন'ক্রিয়া প্রতিরোধের উদ্দেশ্যে ব্যবহৃত কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের সংগঠক অংশও হইতে পারে। যথা, ফেরিক হাইড্রক্সাইড হইতে কিছু কিছু OH-আয়নের স্বতঃ-বিয়োজনের ফলেই এইরূপ কণিকা ধনাত্মক হইয়া থাকে। সিলিসিক অ্যাসিড সল্ ঋণাত্মক হইবার কারণ, অ্যাসিডটি নিজেই বিয়োজিত হইয়া জলীয় মাধ্যমে H^+ আয়ন উৎপন্ন করে। যে-কোন সালফাইড সলে কোন হাইড্রো-অ্যাসিড, যথা H_2S যুক্ত করিলে উহার স্থায়িত্ব বৃদ্ধি পায়, এবং এই স্থায়িত্ব-বৃদ্ধিকারক পদার্থটির বিয়োজনে H^+ আয়ন বিমুক্ত হইবার ফলেই সালফাইড কণিকাটি ঋণাত্মক আধান লাভ করে। অনুরূপভাবে, স্বল্প অ্যাসিড (বা লবণ) জাতীয় পদার্থ ধাতব সলের স্থায়িত্ব বৃদ্ধি করে এবং এই পদার্থটি হইতে H^+ আয়ন (লবণের ক্ষেত্রে কোন ক্যাটায়ন) বিয়োজিত হইয়া দ্রবণে বিমুক্ত হয় এবং সেইজন্য ধাতব sol সাধারণতঃ ঋণাত্মক আধানযুক্ত হয়।

(খ) দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েডের তঞ্চনক্রিয়া : কোন দ্রাবক-বিরোধী কোলয়ডীয় দ্রবণে স্বল্প পরিমাণ কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ যুক্ত করিলে লক্ষ্য করা যায়, সলটি ক্রমশঃ অস্বচ্ছ হইয়া উঠে এবং বিস্তৃত দশাটি অবশেষে অধঃক্ষেপ হিসাবে পৃথগীভূত হয়। এই ঘটনাকে বলা হয় তঞ্চনক্রিয়া বা কোলয়েডের অধঃক্ষেপনক্রিয়া। সাধারণ বা অতি শক্তিশালী পরা-অণুবীক্ষণ যন্ত্রে তঞ্চনক্রিয়া পর্যবেক্ষণ করিলে বুঝা যায় যে, ক্ষুদ্রাকার কোলয়ডীয় কণিকাগুলি একত্রিত হইয়া অপেক্ষাকৃত বৃহদাকার কণিকায় পরিণত হয় এবং এই কণিকাগুলি আকারে এত বড়

যে উহারা কোলয়ডীয় অবস্থায় থাকিতে সক্ষম না হইয়া নীচে থিতাইয়া পড়ে। নদী ও সমুদ্রের সঙ্গমস্থলে নদীর জলে উপস্থিত মৃত্তিকা-কোলয়েড সমুদ্রজলের লবণের প্রভাবে তঞ্চিত হইবার ফলেই ব-দ্বীপের উৎপত্তি ঘটে। দুগ্ধ নষ্ট হওয়া (ছানা কাটা) কিম্বা সাবান তৈয়ারীর সময় নূন দ্বারা অধঃক্ষেপন, তঞ্চনক্রিয়ার ব্যবহারিক উদাহরণ।

সকল তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তঞ্চনক্ষমতা সমান নহে। তঞ্চনক্ষমতা স্থিরীকৃত হয় যোজ্যতা দ্বারা, অর্থাৎ কোলয়েডটির বিপরীত তড়িৎধর্মী আয়নটির তড়িৎ-আধানের মান দ্বারা। নিম্নোক্ত তালিকা হইতে লক্ষ্য করা যাইতে পারে, ধনাত্মক ফেরিক হাইড্রক্সাইড সল্-এর তঞ্চনে একযোজী ক্লোরাইড বা নাইট্রেট আয়ন অপেক্ষা দ্বিযোজী সালফেট আয়ন প্রায় 50 গুণ অধিকতর উপযোগী ; অনুরূপভাবে, ঋণাত্মক আর্সেনিয়াস্ সাল্ফাইড সল-এর ক্ষেত্রে যে তঞ্চনকারী পদার্থের ধনাত্মক যোজ্যতার মান যত বেশী তাহার উপযোগিতাও তত বেশী। এই তথ্যটি তঞ্চন সূত্র কিম্বা শুলৎসে-হার্ডি তঞ্চন সূত্র (Schulze-Hardy Coagulation rule) নামে পরিচিত : **কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তঞ্চনক্ষমতা উহার সংগঠক যে আয়ন কোলয়েডীয় কণিকাটির বিপরীত তড়িৎধর্মী প্রধানতঃ তাহার যোজ্যতার উপর নির্ভরশীল।**

তঞ্চন ক্রিয়া কিভাবে ঘটে সে সম্বন্ধে আধুনিক ধারণা হইল এই যে, প্রযুক্ত লবণের আয়নীয় মণ্ডলের (ion atmosphere) প্রভাবে কোলয়েড্ কণার বৈদ্যুতিক ডবল্ স্তর (electrical double layer) সংকুচিত হয় ও তাহার ফলে জেটা-বিভব (Zeta potential) কমিয়া যায়। উপরন্তু, সম্ভবতঃ কোলয়েডটির বহির্গাত্রের তড়িৎ-আধান

ফেরিক হাইড্রক্সাইড (+)		আর্সেনিয়াস সালফাইড সল্ (—)	
তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ	তঞ্চনকারী গাঢ়ত্ব (মিলি-মোল/লিটার)	তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ	তঞ্চনকারী গাঢ়ত্ব (মিলি-মোল/লিটার)
NaCl	9.25	NaCl	51
$\frac{1}{2}BaCl_2$	9.64	KNO_3	50
KNO_3	11.9	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	65.5
K_2SO_4	0.204	$MgCl_2$	0.72
$MgSO_4$	0.217	$MgSO_4$	0.81
		$BaCl_2$	0.69
		$AlCl_3$	0.093
		$Al(NO_3)_3$	0.095
		$\frac{1}{2}Al_2(SO_4)_3$	0.096

সংযুক্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটির বিপরীত তড়িৎধর্মী আয়নটি দ্বারা কিছুটা প্রশমিত হয়, এবং অতঃপর কণিকাগুলির মধ্যে পারস্পরিক সমবায় ঘটে। এইরূপ ব্যাখ্যার সপক্ষে বলা যাইতে পারে যে, বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা লক্ষ্য করা যায়, বিপরীত তড়িৎধর্মী দুইটি কোলয়েডীয় দ্রবণ পরস্পর মিশ্রিত করিলে উহারা উভয়েই তঞ্চিত হয়। ইহাকে **কোলয়েডের পারস্পরিক তঞ্চনপ্রভাব** বলা হয়।

দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েডের সংরক্ষণকারী প্রভাব (Protective Action of Lyophilic Colloids) : দ্রাবক-আকর্ষী প্রকৃতির কোলয়েড যে শুধুমাত্র অত্যন্ত স্থায়ী তাহাই নহে, কোন দ্রাবক-বিরোধী সলে এই ধরণের কোলয়েড যুক্ত করিলে উহার স্থায়িত্ব যথেষ্ট বৃদ্ধি পায়, অর্থাৎ তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের প্রভাবে উহার তঞ্চিত হইবার প্রবণতা হ্রাস পায়। এমন কি, কোন কোন ক্ষেত্রে দ্রাবক-বিকর্ষী সল-এর স্থায়িত্ব এত অধিক মাত্রায় বৃদ্ধি পায় যে উহাকে শুষ্ক করিয়া বিস্তার মাধ্যমটিতে পুনরায় বিস্তৃত করাও সম্ভবপর হইয়া থাকে। ফটোগ্রাফীর ফিল্ম কোলয়ডীয় সংরক্ষণের অতি উৎকৃষ্ট দৃষ্টান্ত ; এইক্ষেত্রে দ্রাবক-আকর্ষী জিলেটিন দ্বারা দ্রাবক-বিকর্ষী সিলভার ব্রোমাইডকে সংরক্ষিত করা হয়। অনুরূপভাবে, মৃত্তিকাস্থিত হিউমিক অ্যাসিড কোলয়েডের সংস্পর্শে কর্দম কণিকাগুলির স্থায়িত্ব বৃদ্ধি পায়। কোন কোন ক্ষেত্রে এইরূপ সংরক্ষণকারী প্রভাব যে কত অধিক হইতে পারে তাহার দৃষ্টান্ত হিসাবে উল্লেখ করা যাইতে পারে কোলারগল (collargol) নামক এক প্রকার ঔষধ, যাহাতে প্রায় 70% ভাগ কোলয়ডীয় সিলভার সংরক্ষিত অবস্থায় থাকে। গরুর দুধের তুলনায় গাধার দুধ অপেক্ষাকৃত অধিকতর সহজপাচ্য এবং শিশুদের দুর্বল পাকযন্ত্রের উপযোগী, কারণ কোলয়ডীয় তঞ্চনক্রিয়া বিচারে শেষোক্ত প্রকার দুধ অধিক সংরক্ষিত। Mayonnaise-এ ডিমের শ্বেতাংশ ও আইস্ ক্রীমে জিলাটিন এই প্রকার কোলয়ডীয় সংরক্ষণের পরিচিত উদাহরণ।

বিভিন্ন জল-আকর্ষী কোলয়েডের সংরক্ষণকারী ক্ষমতার মধ্যে যথেষ্ট বিভিন্নতা বর্তমান। কোন কোলয়েডের সংরক্ষণকারী ক্ষমতার মাত্রিক পরিমাপ করা হয় গোল্ডসংখ্যা দ্বারা। 10 সি, সি, প্রমাণ গোল্ড সলে (0.0053-0.0058%) 1 সি, সি, 10% সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ যুক্ত করিলে সল্‌টির লাল হইতে বেগুনী বর্ণে পরিবর্তন প্রতিরোধ করিতে সর্বনিম্ন যত মিলিগ্রাম পরিমাণ কোন নির্দিষ্ট জল-আকর্ষী কোলয়েড প্রয়োজন, তাহাকে বলা

পদার্থ	গোল্ড সংখ্যা
ডেক্সট্রিন	125 --- 150
স্টার্চ	10 — 15
গাম অ্যারাবিক	0.10 -- 0.15
জিলেটিন	0.005 — 0.0125

হয় ঐ কোলয়েডটির গোল্ডসংখ্যা (Gold Number)। কয়েকটি কোলয়েডের গোল্ডসংখ্যা পার্শ্ববর্তী তালিকায় প্রদত্ত হইল; উহা হইতে দেখা যাইতেছে যে, প্রোটিন ভিন্ন অন্যান্য পদার্থের তুলনায় জিলেটিনের গোল্ডসংখ্যা অনেক কম, অর্থাৎ উহার সংরক্ষণকারী ক্ষমতা অপেক্ষাকৃত অধিক। চিকিৎসাশাস্ত্রে কোন কোন রোগের সনাক্তকরণে গোল্ডসংখ্যার অতি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা আছে, কারণ স্নায়ুতন্ত্র-ঘটিত কোন কোন রোগে সুষুম্নাস্থিত তরলের গোল্ডসংখ্যার সুনির্দিষ্ট পরিবর্তন ঘটে।

(ঘ) অপলয়ন ক্রিয়া (Peptization): যে-কোন প্রকার জেলের সলে রূপান্তরকে পূর্বে অপলয়ন ক্রিয়া বলা হইত। কিন্তু অধুনা এই শব্দটি অনেক বিস্তৃত অর্থে ব্যবহার করা হইয়া থাকে। অপলয়ন অর্থে আজকাল তঞ্চিত পদার্থ, অধঃক্ষেপ বা অপর যে-কোন প্রকার কঠিন পদার্থকে কোলয়ডীয় অবস্থায় বিস্তৃত-করণকে বুঝায়। অতি স্বল্প পরিমাণ কোন তৃতীয় পদার্থের উপস্থিতি প্রায়শঃই এইরূপ রূপান্তর ক্রিয়াকে সহায়তা করে এবং এইরূপ পদার্থকে বলা হয় অপলয়ক পদার্থ (Peptizing agent)। স্বল্প গাঢ় অবস্থায় অনেক আয়ন অপলয়ক পদার্থ হিসাবে কাজ করে। যথা, AgCl অধঃক্ষেপ Ag^+ বা Cl^- আয়নের প্রভাবে অপলয়িত হয়, তঞ্চিত ফেরিক হাইড্রক্সাইড অতি সামান্য পরিমাণ ফেরিক ক্লোরাইডের উপস্থিতি দ্বারা অপলয়িত হয়, ইত্যাদি। বৈশ্লেষিক রসায়নে অপলয়ন ক্রিয়া প্রায়শঃই অনেক অসুবিধা সৃষ্টি করে, কারণ অনেক অধঃক্ষেপ ধৌতকরণকালে অপলয়িত হইবার দরুণ পরিস্রাবণ কাগজের (filters paper) মধ্য দিয়া চলিয়া যায়

পরা-পরিস্রাবণ (Ultra-filtration): কোলয়ডীয় দ্রবণ সাধারণ পরিস্রাবণ কাগজের মধ্য দিয়া সহজেই নির্গত হয়, কারণ উহার ছিদ্রগুলি কোলয়ডীয় কণিকা আটকাইয়া রাখিবার মত ছোট নয়। কিন্তু, কোলোডিয়ন বা কঠিনীকৃত জেলেটিন নির্মিত এমন বিশেষ ধরণের ঝিল্লি প্রস্তুত করা সম্ভব যাহা কোলয়ডীয় কণিকাকে ধরিয়া রাখিতে সক্ষম। কোলোডিয়নের গাঢ়ত্ব প্রয়োজনানুযায়ী পরিবর্তন করিয়া বিভিন্ন আকারের ছিদ্রযুক্ত ঝিল্লি প্রস্তুত করা হয়। পর্যায়ক্রমিক বিভিন্ন আকারের ছিদ্রযুক্ত এই ধরণের বহুসংখ্যক ঝিল্লি ব্যবহার করিলে এবং কোন নির্দিষ্ট কোলয়েড কোন কোন্ ঝিল্লির মধ্য দিয়া বহির্গত হইতে সক্ষম তাহা লক্ষ্য করিলে কোলয়ডীয় আকার সহজেই নির্ধারণ করা যাইতে পারে। এই ধরণের ঝিল্লীর সাহায্যে কোলয়েডের পরিস্রাবণ ক্রিয়াকে বলা হয় পরা-পরিস্রাবণ। ইদানীং আণবিক চালুনী (Moleculer Sieves) নামক অধিকতর সূক্ষ্ম ধরণের এমন পরা-পরিস্রাবক পদার্থ প্রস্তুত করা সম্ভব হইয়াছে যাহার দ্বারা সাধারণ অণু পৃথগীভূত করা সম্ভব।

ইমালসন (Emulsions) : যে কোলয়েডীয় দ্রবণের বিস্তৃত দশাটি তরল পদার্থ, তাহাকে বলা হয় ইমালসন। সুতরাং, **যে সিস্টেমে কোন একটি তরল দশা অপর কোন তরল দশায় গোলাকার কণিকারূপে বিস্তৃত থাকে, তাহাকে বলা হয় ইমালসন।** ইমালসনের সর্বাধিক সুপরিচিত দৃষ্টান্ত হইল দুধ ; ইহা ইমালসন-কারক (emulsifier) রূপে কেসিনের সহায়তায় জলীয় মাধ্যমে চর্বির সূক্ষ্ম কণিকার অবদ্রবণ মাত্র। এই ধরণের ইমালসন জলে-তেল ধরণের। অপরপক্ষে, মাখন উহার বিপরীত ধরণের (তেলে-জল) ইমালসনের দৃষ্টান্ত ; এই ক্ষেত্রে জলের অতি সূক্ষ্ম কণিকা চর্বিঘটিত কোন মাধ্যমে কোলয়ডীয় অবস্থায় থাকে।

কোন তেলকে জলের সহিত ঝাঁকাইলেই যে উহাদের ইমালসন প্রস্তুত হইবে এমন কোন স্থিরতা নাই, কারণ কিছুক্ষণ রাখিয়া দিলেই তেল ও জল পুনরায় দুইটি পৃথক দ্রব্যে পৃথগীকৃত হইয়া যায়। স্থায়ী ইমালসন প্রস্তুতের জন্য কোন ইমালসন কারক বা স্থায়িত্ববর্ধক পদার্থ (stabiliser) যুক্ত করা প্রয়োজন। জলে-তেল ধরণের ইমালসনের ক্ষেত্রে ক্ষারধাতুঘটিত বিভিন্ন সাবান, গাম অ্যাকাসিয়া (gum acacia), গাম ট্র্যাগাকান্থ (gum tragacanth), ইত্যাদি অতি উৎকৃষ্ট স্থায়িত্ববর্ধক পদার্থ হিসাবে কাজ করে ; অপরপক্ষে, গুরুধাতুঘটিত বিভিন্ন সাবান বিপরীত ধরণের ইমালসনের স্থায়িত্ব বৃদ্ধি করে। কড্-লিভার তেল ইমালসন, অ্যাঞ্জিয়ার্স ইমালসন (Angier's Emulsion), ইত্যাদি বিভিন্ন ভেষজ ইমালসন জলে-তেল ধরণের, এবং উহাদের প্রস্তুতিকালে বহু বিভিন্ন ধরণের ইমালসনকারক পদার্থ, যথা ডিমের কুসুম (egg yolk), কেসিন, বিভিন্ন ধরণের আঠা, আইরিশ মস্, স্যাপোনিন, ইত্যাদি যুক্ত করা হয়। অবশ্য, অধিকাংশ ইমালসনই স্থূল অবদ্রবণ মাত্র এবং সূক্ষ্ম গোলাকার কণিকাসমূহের গড় ব্যাস মোটামুটিভাবে কয়েক শত অ্যাংস্টর্ম।

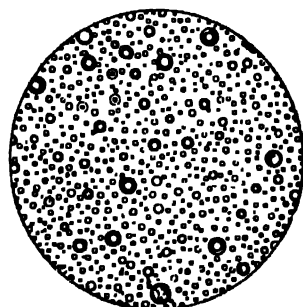



Fig. 113—অণুবীক্ষণ যন্ত্রে দৃষ্ট দুধ

জেল (Gels) : জিলেটিন ও অ্যাগারের সলকে শীতল করিলে জেলির ন্যায় অর্ধকঠিন পদার্থ পাওয়া যায় এবং ইহাকে বলা হয় জেল। জেল-এ বিস্তৃত দশাটির শতকরা ভাগ যদিও খুবই কম, তথাপি উহার কোন কোন ধর্ম কঠিন পদার্থের অনুরূপ। শতকরা 2 ভাগ অপেক্ষাও কম গাঢ়ত্বের অ্যাগার দ্রবণকে শীতল করিলে যথেষ্ট শক্ত ধরণের জেল উৎপন্ন হয়। সুতরাং, **জেল বলিতে স্বচ্ছ ধরণের এমন অর্ধকঠিন পদার্থকে বুঝায় যাহাতে তরলের শতকরা ভাগ যথেষ্ট অধিক এবং যাহা নিজের আকৃতি বজায় রাখিতে সক্ষম, যাহা যান্ত্রিক বিকৃতির চেষ্টাকে অন্ততঃ কিছুমাত্রায় প্রতিরোধ করিতে পারে এবং যাহার কোনরূপ আণুবীক্ষণিক গঠন লক্ষিত হয় না।**

বিভিন্ন ধরণের জেলকে মোটামুটিভাবে দুইভাগে বিভক্ত করা হয়—স্থিতিস্থাপক ও অ-স্থিতিস্থাপক। জিলেটিন, অ্যাগার, ইত্যাদি প্রথম শ্রেণীর অন্তর্গত এবং সিলিসিক অ্যাসিড জেল ও অধিকাংশ অজৈব অধঃক্ষেপ দ্বিতীয় প্রকার জেলের দৃষ্টান্ত। জেল-এর ব্যাপক ব্যবহারের দৃষ্টান্ত হইল জ্যাম ও জেলী (pectin-জেল), ব্লাস্টিং জিলেটিন (নাইট্রোসেলুলোস্ জেল যাহা ডিনামাইটের ন্যায় ব্যবহার করা হয়), নাপাম (বা আগুনে) বোমা (পেট্রোলিয়মে সাবানের জেল), ইত্যাদি

বিশুদ্ধ জেলকে বাতাসে উন্মুক্ত রাখিলে সাধারণ তাপমাত্রাতেও উহা হইতে যথেষ্ট দ্রুত জল বিমুক্ত হয় এবং কাঁচের ন্যায় শুষ্ক স্বচ্ছ পদার্থে পরিণত হয়। কোন কোন লঘু জেলকে যথেষ্ট দীর্ঘ সময় রাখিয়া দিলে উহার বিস্তৃত দশাটির সংকোচনের ফলে তরল বিস্তার-মাধ্যমটির কিয়দংশ পৃথকীভূত হইয়া যায়; ইহাকে বলা হয় সিনেরিসিস (Syneresis)।

জেলের আভ্যন্তরীণ গঠন সম্পর্কে বিভিন্ন বিজ্ঞানীর মধ্যে এখনও যথেষ্ট মতদ্বৈধ বর্তমান কিন্তু, সাধারণতঃ মনে করা যায় যে, কোন তরল মাধ্যমে জালক গঠনের (network structure) কঠিন দশার বিস্তৃতির ফলেই জেলের উৎপত্তি ঘটে। অবশ্য বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে জেল শব্দটি বিশেষ কোন সুনির্দিষ্ট অর্থে ব্যবহার করা হয় না, বহু বিভিন্ন ধরণের পদার্থ জেল নামে পরিচিত যাহাদের সকলের আভ্যন্তরীণ গঠন একই প্রকার নাও হইতে পারে।

কোলয়েড রসায়নের গুরুত্বঃ কৃষিকার্যে এবং চামড়ার ট্যানিং (tanning), রঞ্জন ক্রিয়া, বিভিন্ন ধরণের পেইন্ট, ফটোগ্রাফীর ফিল্ম, পিচ্ছিলকারী গ্রীজ্, ইত্যাদি উৎপাদনঘটিত বিভিন্ন শিল্পে ব্যবহৃত পদার্থাদি অল্পাধিক কোলয়ডীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং ইহাদের রাসায়নিক প্রক্রিয়াসমূহের উপযুক্ত নিয়ন্ত্রণের জন্য কোলয়েড বিজ্ঞানের জ্ঞান অবশ্য প্রয়োজনীয়। অনেক ভেষজ ঔষধাদি হয় ইমালসন্ নতুবা কোলয়ডীয় অবদ্রবণ, কারণ এইরূপ সূক্ষ্ম চূর্ণিত অবস্থায় অধিকাংশ পদার্থই অত্যন্ত সক্রিয় এবং উহারা দেহে অতি সহজেই শোষিত হয়। অবশ্য কোলয়েড বিজ্ঞানের সর্বাধিক গুরুত্ব এই কারণে যে, জীবনের মূল প্রকৃতিই কোলয়ডীয়; বিজ্ঞানী ফিশার ইহা অতি সুন্দরভাবে প্রকাশ করিয়াছেন এইভাবে যে "কোলয়েড রসায়ন হইল রসায়ন ও পদার্থ বিজ্ঞানের সন্ধিস্থল এবং ভগবান এখানেই নিজ স্বরূপে প্রকাশিত"। কিন্তু জীবনরহস্যের মূল চাবিকাঠি কোলয়েড বিজ্ঞানে নিহিত ইহা বলিলে অবশ্যই অতিরঞ্জন দোষ ঘটিবে।

প্রশ্নমালা

1. গ্রাহামের মতে কোলয়েডের সংজ্ঞা কিরূপ? তাঁহার ধারণার কিরূপ পরিবর্ধন করা হইয়াছে তাহা আলোচনা কর।

2. যে কোন একটি জল-আকর্ষী ও একটি জল-বিকর্ষী কোলয়েডের প্রস্তুত পদ্ধতি বর্ণনা কর। ইহাদের চারটি মূলগত পার্থক্য পরীক্ষামূলক ভাবে কি প্রকারে দেখান যাইবে, তাহা বর্ণনা কর।

3. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ: (ক) ঝিল্লী-বিশ্লেষণ, (খ) কোলয়েডের ক্ষেত্রে পরা-অনুবীক্ষণ-যন্ত্রের উপযোগিতা, (গ) অপলয়ন ক্রিয়া দ্বারা বিশ্লেষণে বাধা সৃষ্টি, (ঘ) ক্যাটাফোরেসিস, (ঙ) পারমুটিট, (চ) কোলয়েডের ব্যবহারিক প্রয়োগ, (ছ) ব্রাউনীয় গতিবিধি, (জ) সম-তড়িৎ-বিন্দু, (ঝ) দ্রাবক-আকর্ষী ও দ্রাবক-বিরোধী কোলয়েড এবং তঞ্চনক্রিয়ার বিচারে উহাদের স্থায়িত্ব।

4. একটি স্বচ্ছ জলীয় দ্রবণ তোমায় দেওয়া হইল। উহা প্রকৃত দ্রবণ কিম্বা কোলয়ডীয় দ্রবণ উহা বিচার করিবার জন্য কি কি পরীক্ষা করিবে। দ্রবণটি জল-আকর্ষী বা জল বিকর্ষী কোন শ্রেণীভুক্ত কি করিয়া স্থির করিবে?

5 ঝিল্লী-বিশ্লেষণ কাহাকে বলে? নকল কিডনীর কলাকৌশল সম্বন্ধে আলোচনা কর। নিম্নলিখিত পদার্থ-সমূহের ঝিল্লী-বিশ্লেষণে কি ঘটে তাহা বর্ণনা কর:—(ক) দুধ, (খ) রক্ত-প্লাজমা, (গ) চাউলকে জলের সহিত ফুটাইয়া প্রাপ্ত তরল, এবং (ঘ) সোডিয়াম সিলিকেটের অ্যাসিড-যুক্ত দ্রবণ।

6 টিণ্ডাল ক্রিয়া (Tyndall Effect) কাহাকে বলে। পরা-অনুবীক্ষণ যন্ত্রের সহিত ইহার সম্পর্ক কি? কুয়াসার মধ্যে মোটরের হেড্‌লাইটের কার্যকারিতা হ্রাস পাওয়ার কারণ আলোচনা কর। কুয়াসার হেড্‌লাইট (fog light) সাধারণতঃ হলুদবর্ণের হয় কেন?

7 একটি গোল্ড সল্-এ 0.1 গ্রাম/লিটার সোনা বর্তমান এবং কণাগুলি গোলাকার। অন্য কোন প্রকার দ্রাব্য পদার্থ অবর্তমান ধরিয়া লইয়া ইহার অভিস্রাবণ চাপ (0°C) ও হিমাংক অবনমন গণনা কর। সোনার ঘনত্ব = 19.4 গ্রাম/সি. সি. এবং সল্ কণার গড় ব্যাসার্দ্ধ = $1.6 m\mu$। [$c = 5 \times 10^{-4}$ মোলার; $\pi = 8.5$ *mm* Hg; $\Delta T \simeq 10^{-3}$C]

ষষ্ঠ বিভাগ

পদার্থের গঠন

"The cardinal sin of classical physics was the habit of regarding atoms and molecules as tiny billiard balls"

—K. MENDELSSOHN (*Turning Points in Physics*).

"The electron ceases altogether to have the properties of a thing as conceived by common sense; it is a region from which energy may radiate" .. .*"Now owing chiefly to Heisenberg and Schrodinger the last vestiges of the old solid atom have melted away, matter has become as ghostly as anything in a spiritual seance "*

—BERTRAND RUSSELL (*Outlines of Philosophy*)

"বিশ্বনাচের কেন্দ্রে যেমন ছন্দ জাগে .."—রবীন্দ্রনাথ

পঞ্চবিংশতি অধ্যায়

পারমাণবিক তত্ত্ব ও পারমাণবিক ওজন

(i) ইলেকট্রন আবিষ্কারের পূর্ববর্তী যুগ

ডাল্টনের পারমাণবিক তত্ত্ব : গত শতাব্দীর প্রথম দশকে 1808 খ্রীষ্টাব্দে ইংরেজ বিজ্ঞানী জন ডাল্টন তাঁহার বিখ্যাত পারমাণবিক তত্ত্ব প্রস্তাব করেন। এই তত্ত্বের মূল ধারণা এই যে, যাবতীয় পদার্থই অগণিত অতিক্ষুদ্র কণিকার সমবায়ে গঠিত এবং এই কণিকাগুলিকে কোন রাসায়নিক প্রক্রিয়াতেই আর অধিক বিভক্ত করা সম্ভব নহে। এই ক্ষুদ্র কণিকাগুলিকে বলা হয় পরমাণু, এবং রাসায়নিক সংযোগের প্রকৃত অর্থ বিভিন্ন পরমাণুকে পরস্পরের পার্শ্বে প্রতিস্থাপন করা।

ভরের নিত্যতা সূত্র এবং বিভিন্ন রাসায়নিক সংযোগ সূত্র যথা স্থিরানুপাত, ব্যস্তানুপাত ও গুণানুপাত সূত্র, এবং অদ্যাবধি সংগৃহীত যাবতীয় রাসায়নিক তথ্যাদিই এই তত্ত্বের ভিত্তিতে যথেষ্ট সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে।

পদার্থের পারমাণবিক গঠন সংক্রান্ত ধারণার ইতিহাস যথেষ্ট সুপ্রাচীন ; গ্রীক ও ভারতীয় অনেক দার্শনিকের লেখাতে ইহার পরিচয় পাওয়া যায়। বয়েল

(1661), নিউটন (1730)-প্রমুখ অনেক বিজ্ঞানীও পদার্থের পারমাণবিক প্রকৃতি অনুমান করিতে সক্ষম হন এবং হাগিন্স (1789) নামক দুইজন আইরিশ বিজ্ঞানী এই ধারণার এত কাছাকাছি পৌঁছিয়াছিলেন যে তাঁহারা এইরূপ প্রস্তাব করিতেও সক্ষম হন যে রাসায়নিক সংযোগের প্রকৃত অর্থ বিভিন্ন পরমাণুর মধ্যে পারস্পরিক সংযোগ মাত্র ; কিন্তু তাঁহাদের ভ্রান্ত ধারণা ছিল যে, সকল পদার্থের পারমাণবিক ওজনই পরস্পর সমান।

পারমাণবিক ওজন ঃ পারমাণবিক তত্ত্ব প্রকাশের অব্যবহিত পর রসায়ন-বিদ্‌গণ বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে বিশেষভাবে সচেষ্ট হন ; তৎকালে হাইড্রোজেন পরমাণুর ওজনকে পারমাণবিক ওজনে একক হিসাবে ধরা হইত, কিন্তু পরবর্তীকালে বিভিন্ন বাস্তব কারণে অক্সিজেন পরমাণুকে (O=16) প্রমাণ হিসাবে গণ্য করার রীতির প্রচলন ঘটে। তৎকালে যৌগের রাসায়নিক সংকেত জানিবার কোন উপায় না থাকার ফলে বিভিন্ন বিজ্ঞানী বিভিন্ন রীতি-পদ্ধতি অবলম্বন করেন এবং ইহার ফলে অত্যন্ত বিভ্রান্তিকর পরিস্থিতির উদ্ভব ঘটে। অবশেষে ইতালীয় বিজ্ঞানী অ্যাভোগাড্রো তাঁহার বিখ্যাত প্রকল্পে অণু ও পরমাণুর পার্থক্য সুনির্দিষ্টভাবে 'ব্যাখ্যা' করার পর অবস্থার কথঞ্চিৎ উন্নতি ঘটে। কিন্তু তথাপি এইরূপ বিভ্রান্তিকর অবস্থা ইহার পরও যথেষ্ট দীর্ঘকাল যাবৎ অব্যাহত ছিল যতক্ষণ না 1858 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কানিৎজারো (Cannizzaro) সর্বপ্রথম দেখান কিভাবে অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের সাহায্যে পারমাণবিক ওজন সন্দেহাতীতভাবে নির্ধারণ করা সম্ভব। অতঃপর সম্পূর্ণ যুক্তিসঙ্গত তাত্ত্বিক ভিত্তিতে বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজনের তালিকা প্রণয়ন করা সম্ভব হয়।

পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের রাসায়নিক পদ্ধতি ঃ পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতির মূল নীতি হইল নিখুঁত রাসায়নিক বিশ্লেষণের ভিত্তিতে বিভিন্ন মৌলের তুল্যাংক ওজন নির্ণয় করা, অর্থাৎ কোন নির্দিস্ট মৌলের যত ওজনভাগ অক্সিজেনের 8 ওজনভাগ বা অপর যে-কোন মৌলের তুল্যাংক ওজনের সহিত সংযুক্ত হয় বা কোন যৌগ হইতে উহাদের প্রতিস্থাপিত করে। তুল্যাংক ওজনের সহিত পারমাণবিক ওজনের সম্পর্ক নিম্নরূপ :

$$\text{তুল্যাংক ওজন} \times \text{যোজ্যতা} = \text{পারমাণবিক ওজন}$$

অর্থাৎ, পারমাণবিক ওজন তুল্যাংক ওজনের কোন পূর্ণ গুণিতক।

সুতরাং, পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতির প্রত্যক্ষ বা পরোক্ষ দুইটি পর্যায় আছে, যথা (i) তুল্যাংক ওজন নির্ধারণ এবং (ii)

যোজ্যতা নির্ধারণ। কোন মৌলের তুল্যাংক ওজন জানিতে হইলে ঐ মৌলঘটিত কোন সরল যৌগের রাসায়নিক বিশ্লেষণ করাই যথেষ্ট ; অজৈব রসায়নের যে-কোন পাঠ্যপুস্তকে এ বিষয়ের বিশদ আলোচনা পাওয়া যাইবে। আনুমানিক পারমাণবিক ওজন কোনভাবে জানা সম্ভব হইলে যোজ্যতা সহজেই পাওয়া যাইতে পারে, কারণ তুল্যাংক ওজনকে যে পূর্ণসংখ্যা দ্বারা গুণ করিলে গুণফল এই আনুমানিক ওজনের সর্বাধিক নিকটবর্তী হয় তাহাই হইল যোজ্যতা। অতঃপর তুল্যাংক ওজনকে যোজ্যতা দ্বারা গুণ করিলে সঠিক পারমাণবিক ওজন পাওয়া যায়। পারমাণবিক ওজনের সঠিক বা আনুমানিক মান নির্ধারণে নিম্নলিখিত পদ্ধতিসমূহ গত শতাব্দীতে অতি ব্যাপকভাবে প্রচলিত ছিল।

(ক) অ্যাভোগাড্রোর আয়তন-ভিত্তিক পদ্ধতি

(খ) দ্যুলোঁ ও পেতী সূত্র (1819)

(গ) মিৎশেরলিশের সমাকারিতা সূত্র (1820)

(ঘ) পর্যায় সারণী (1869)

লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, পারমাণবিক ওজনের তুলনায় তুল্যাংক ওজন ধ্রুবক অনেক বেশী গুরুত্বপূর্ণ কারণ ইহা পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদির ভিত্তিতে সরাসরি গণনা করা হয় এবং ফলতঃ কোন বিশেষ প্রকল্পের উপর নির্ভরশীল নহে। অপরপক্ষে, পারমাণবিক ওজন পদার্থের মূলগত গঠন সম্পর্কিত একটি বিশেষ তত্ত্বের উপর নির্ভরশীল। সুতরাং পারমাণবিক তত্ত্বের যাথার্থ্য ভবিষ্যতে কখনও অপ্রমাণিত হইলে (যদিও এইরূপ ঘটিবার সম্ভাবনা কিছুমাত্র নাই বলিলেও চলে) পারমাণবিক ওজনের তাৎপর্য্য থাকিবে না, কিন্তু তুল্যাংক ওজনের গুরুত্বের কখনই কোনরূপ হেরফের ঘটা সম্ভব নহে।

(ক) অ্যাভোগাড্রোর আয়তন ভিত্তিক পদ্ধতি ঃ এই পদ্ধতিতে কোন গ্যাসীয় মৌলের অথবা উহার কোন গ্যাসীয় যৌগের ঘনত্ব পরিমাপ করিয়া অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের (১৮ পৃষ্ঠা) সাহায্যে উহার আণবিক ওজন নির্ণয় করা হয়। এইভাবে আণবিক ওজন জানিবার পর উহা হইতে মৌলটির পারমাণবিক ওজন গণনা করা অত্যন্ত সহজ।

(খ) দ্যুলোঁ ও পেতী সূত্র ঃ আনুমানিক পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে দ্যুলোঁ ও পেতী সূত্রটি (২১ পৃষ্ঠা) অত্যন্ত উপযোগী। এই সূত্র অনুযায়ী, অধিকাংশ কঠিন মৌলের ক্ষেত্রে

আপেক্ষিক তাপ × পারমাণবিক ওজন = 6.4 (প্রায়)

ইহা অত্যন্ত বিস্ময়কর যে, পারমাণবিক ওজনের মান 7 (লিথিয়াম) হইতে

(1661), নিউটন (1730)-প্রমুখ অনেক বিজ্ঞানীও পদার্থের পারমাণবিক প্রকৃতি অনুমান করিতে সক্ষম হন এবং হাগিন্স (1789) নামক দুইজন আইরিশ বিজ্ঞানী এই ধারণার এত কাছাকাছি পৌঁছিয়াছিলেন যে তাঁহারা এইরূপ প্রস্তাব করিতেও সক্ষম হন যে রাসায়নিক সংযোগের প্রকৃত অর্থ বিভিন্ন পরমাণুর মধ্যে পারস্পরিক সংযোগ মাত্র ; কিন্তু তাঁহাদের ভ্রান্ত ধারণা ছিল যে, সকল পদার্থের পারমাণবিক ওজনই পরস্পর সমান।

পারমাণবিক ওজন : পারমাণবিক তত্ত্ব প্রকাশের অব্যবহিত পর রসায়নবিদ্‌গণ বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে বিশেষভাবে সচেষ্ট হন ; তৎকালে হাইড্রোজেন পরমাণুর ওজনকে পারমাণবিক ওজনে একক হিসাবে ধরা হইত, কিন্তু পরবর্তীকালে বিভিন্ন বাস্তব কারণে অক্সিজেন পরমাণুকে (O=16) প্রমাণ হিসাবে গণ্য করার রীতির প্রচলন ঘটে। তৎকালে যৌগের রাসায়নিক সংকেত জানিবার কোন উপায় না থাকার ফলে বিভিন্ন বিজ্ঞানী বিভিন্ন রীতি-পদ্ধতি অবলম্বন করেন এবং ইহার ফলে প্রভূত বিভ্রান্তিকর পরিস্থিতির উদ্ভব ঘটে। অবশেষে ইতালীয় বিজ্ঞানী অ্যাভোগাড্রো তাঁহার বিখ্যাত প্রকল্পে অণু ও পরমাণুর পার্থক্য সুনির্দিষ্টভাবে ব্যাখ্যা করার পর অবস্থার কথঞ্চিৎ উন্নতি ঘটে। কিন্তু তথাপি এইরূপ বিভ্রান্তিকর অবস্থা ইহার পরও যথেষ্ট দীর্ঘকাল যাবৎ অব্যাহত ছিল যতক্ষণ না 1858 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কানিৎজারো (Cannizzaro) সর্বপ্রথম দেখান কিভাবে অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের সাহায্যে পারমাণবিক ওজন সন্দেহাতীতভাবে নির্ধারণ করা সম্ভব। অতঃপর সম্পূর্ণ যুক্তিসঙ্গত তাত্ত্বিক ভিত্তিতে বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজনের তালিকা প্রণয়ন করা সম্ভব হয়।

পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের রাসায়নিক পদ্ধতি : পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতির মূল নীতি হইল নিখুঁত রাসায়নিক বিশ্লেষণের ভিত্তিতে বিভিন্ন মৌলের তুল্যাংক ওজন নির্ণয় করা, অর্থাৎ কোন নির্দিষ্ট মৌলের যত ওজনভাগ অক্সিজেনের 8 ওজনভাগ বা অপর যে-কোন মৌলের তুল্যাংক ওজনের সহিত সংযুক্ত হয় বা কোন যৌগ হইতে উহাদের প্রতিস্থাপিত করে। তুল্যাংক ওজনের সহিত পারমাণবিক ওজনের সম্পর্ক নিম্নরূপ :

তুল্যাংক ওজন × যোজ্যতা = পারমাণবিক ওজন

অর্থাৎ, পারমাণবিক ওজন তুল্যাংক ওজনের কোন পূর্ণ গুণিতক।

সুতরাং, পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতির প্রত্যক্ষ বা পরোক্ষ দুইটি পর্যায় আছে, যথা (i) তুল্যাংক ওজন নির্ধারণ এবং (ii)

যোজ্যতা নির্ধারণ। কোন মৌলের তুল্যাংক ওজন জানিতে হইলে ঐ মৌলঘটিত কোন সরল যৌগের রাসায়নিক বিশ্লেষণ করাই যথেষ্ট ; অজৈব রসায়নের যে-কোন পাঠ্যপুস্তকে এ বিষয়ের বিশদ আলোচনা পাওয়া যাইবে। আনুমানিক পারমাণবিক ওজন কোনভাবে জানা সম্ভব হইলে যোজ্যতা সহজেই পাওয়া যাইতে পারে, কারণ তুল্যাংক ওজনকে যে পূর্ণসংখ্যা দ্বারা গুণ করিলে গুণফল এই আনুমানিক ওজনের সর্বাধিক নিকটবর্তী হয় তাহাই হইল যোজ্যতা। অতঃপর তুল্যাংক ওজনকে যোজ্যতা দ্বারা গুণ করিলে সঠিক পারমাণবিক ওজন পাওয়া যায়। পারমাণবিক ওজনের সঠিক বা আনুমানিক মান নির্ধারণে নিম্নলিখিত পদ্ধতিসমূহ গত শতাব্দীতে অতি ব্যাপকভাবে প্রচলিত ছিল।

(ক) অ্যাভোগাড্রোর আয়তন-ভিত্তিক পদ্ধতি
(খ) দ্যুলোঁ ও পেতী সূত্র (1819)
(গ) মিৎশারলিশের সমাকারিতা সূত্র (1820)
(ঘ) পর্যায় সারণী (1869)

লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, পারমাণবিক ওজনের তুলনায় তুল্যাংক ওজন ধ্রুবক অনেক বেশী গুরুত্বপূর্ণ কারণ ইহা পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদির ভিত্তিতে সরাসরি গণনা করা হয় এবং ফলতঃ কোন বিশেষ প্রকল্পের উপর নির্ভরশীল নহে। অপরপক্ষে, পারমাণবিক ওজন পদার্থের মূলগত গঠন সম্পর্কিত একটি বিশেষ তত্ত্বের উপর নির্ভরশীল। সুতরাং, পারমাণবিক তত্ত্বের যাথার্থ্য ভবিষ্যতে কখনও অপ্রমাণিত হইলে (যদিও এইরূপ ঘটিবার সম্ভাবনা কিছুমাত্র নাই বলিলেও চলে) পারমাণবিক ওজনের তাৎপর্য্য থাকিবে না, কিন্তু তুল্যাংক ওজনের গুরুত্বের কখনই কোনরূপ হেরফের ঘটা সম্ভব নহে।

(ক) অ্যাভোগাড্রোর আয়তন ভিত্তিক পদ্ধতি : এই পদ্ধতিতে কোন গ্যাসীয় মৌলের অথবা উহার কোন গ্যাসীয় যৌগের ঘনত্ব পরিমাপ করিয়া অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের (১৮ পৃষ্ঠা) সাহায্যে উহার আণবিক ওজন নির্ণয় করা হয়। এইভাবে আণবিক ওজন জানিবার পর উহা হইতে মৌলটির পারমাণবিক ওজন গণনা করা অত্যন্ত সহজ।

(খ) দ্যুলোঁ ও পেতী সূত্র : আনুমানিক পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে দ্যুলোঁ ও পেতী সূত্রটি (৯১ পৃষ্ঠা) অত্যন্ত উপযোগী। এই সূত্র অনুযায়ী, অধিকাংশ কঠিন মৌলের ক্ষেত্রে

$$\text{আপেক্ষিক তাপ} \times \text{পারমাণবিক ওজন} = 6.4 \ (\text{প্রায়})$$

ইহা অত্যন্ত বিস্ময়কর যে, পারমাণবিক ওজনের মান 7 (লিথিয়াম) হইতে

238 (ইউরেনিয়াম) পর্যন্ত সুবিস্তৃত হওয়া সত্ত্বেও উহাদের নিজ-নিজ আপেক্ষিক তাপের সহিত পারমাণবিক ওজনের গুণফল সর্বদাই মোটামুটিভাবে প্রায় 6-এর কাছাকাছি হইয়া থাকে।

যে-কোন কঠিন মৌলের আপেক্ষিক তাপ পরিমাপ করিলে উপরোক্ত সম্পর্ক হইতে উহার আনুমানিক পারমাণবিক ওজন জানা যাইতে পারে। মৌলটির তুল্যাংক ওজন পরীক্ষা দ্বারা সঠিকভাবে নির্ণয় করা হয় এবং উহাকে এমন কোন পূর্ণসংখ্যা (যোজ্যতা) দ্বারা গুণ করা হয় যাহাতে গুণফলটি ড্যুলোঁ ও পেতী সূত্র দ্বারা নির্ধারিত আনুমানিক মানটির সর্বাধিক নিকটবর্তী হয়।

উদাহরণ 1 কোন একটি ধাতুর অক্সাইডে শতকরা 21.42 ভাগ অক্সিজেন আছে। ধাতুটির আপেক্ষিক তাপ 0.109। উহার পারমাণবিক ওজন নির্ণয় কর।

$$\text{তুল্যাংক ওজন} = \frac{\text{ধাতুর ওজন}}{\text{অক্সিজেনের ওজন}} \times 8 = \frac{78.58}{21.42} \times 8 = 29.34$$

$$\text{ড্যুলোঁ ও পেতী সূত্র অনুযায়ী, আনুমানিক পারমাণবিক ওজন} = \frac{6.4}{\text{আপেক্ষিক তাপ}} = 58.77$$

$$\therefore \text{যোজ্যতা} = \frac{\text{আনুমানিক পারমাণবিক ওজন}}{\text{তুল্যাংক ওজন}} = \frac{58.77}{29.34} = 2$$ (যেহেতু যোজ্যতা সর্বদাই একটি পূর্ণসংখ্যা।)

সঠিক পারমাণবিক ওজন = তুল্যাংক ওজন × যোজ্যতা = 29.34 × 2 = 58.68। ড্যুলোঁ ও পেতী সূত্রের আরও বিশদ আলোচনার জন্য ৯২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য।

(গ) **মিৎশারলিশের সমাকারিতা (Isomorphism) সূত্র :** এই সূত্রটি পূর্বেই ৯৩ পৃষ্ঠায় বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে। গত শতাব্দীতে পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের ঐতিহাসিক যুগে সঠিক পারমাণবিক ওজন নির্ণয়ে এই সূত্রটি অত্যন্ত উপযোগী বলিয়া প্রতিপন্ন হইয়াছিল। কোন যৌগের কোন একটি সংগঠক মৌলকে অপর কোন মৌল দ্বারা প্রতিস্থাপিত করিলে যদি যৌগটির কেলাসিত আকারের কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটে, তাহা হইলে সমাকারিতা সূত্রটি হইতে বুঝা যায় যে, প্রথম মৌলটির এক-একটি পরমাণু অপর মৌলটির এক-একটি পরমাণু দ্বারা প্রতিস্থাপিত হইয়াছে। সুতরাং, **এই মৌল দুইটির পরস্পর প্রতিস্থাপনযোগ্য ওজন পরিমাণের অনুপাত উহাদের পারমাণবিক ওজনের অনুপাতের সমান।** অতএব, উহাদের মধ্যে কোন একটি মৌলের পারমাণবিক ওজন জানা থাকিলে অপরটির পারমাণবিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

অ্যালুমিনিয়াম অক্সাইড, ফেরিক অক্সাইড ও ক্রোমিক অক্সাইড পরস্পর সমাকার পদার্থ, কারণ এই খনিজ তিনটির কেলাসিত আকার পরস্পরের অনুরূপ এবং উহাদের মিশ্র স্ফটিকের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়। সুতরাং, এই তিনটি মৌলের কোন একটির পারমাণবিক ওজন কোনভাবে জানা গেলে উহাদের অক্সাইড যৌগের রাসায়নিক বিশ্লেষণের ভিত্তিতে অপর মৌল দুইটির পারমাণবিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, দুইটি মৌল A ও B পরস্পর সমাকার দুইটি যৌগ গঠন করিলে A ও B-এর শতকরা ওজনভাগদ্বয়ের অনুপাত উহাদের পারমাণবিক ওজনের অনুপাতের সমান নহে ; শেষোক্ত অনুপাতটি প্রকৃতপক্ষে A ও B-এর প্রতিস্থাপনযোগ্য ওজন পরিমাণদ্বয়ের অনুপাতের সমান, অর্থাৎ একটি অণুতে A-এর ওজন : একটি অণুতে B-র ওজন।

উদাহরণ 2 পটাশিয়াম সেলেনেট-এ শতকরা 35.77 ভাগ সেলেনিয়াম আছে এবং উহা পটাশিয়াম সালফেটের সহিত সমাকার। সেলেনিয়ামের পারমাণবিক ওজন গণনা কর।

পটাশিয়াম সেলেনেট যেহেতু পটাশিয়াম সালফেটের (K_2SO_4) সহিত সমাকার, অতএব উহার আণবিক সংকেত হইল K_2SeO_4।

পটাশিয়াম সেলেনেটের আণবিক ওজন $= 2\times K+Se+4\times O$

$$= 2\times 39.095+Se+4\times 16 = 142.19+Se$$

সুতরাং, সেলেনিয়ামের শতকরা ওজনভাগ $= \frac{Se}{142.19+Se}\times 100 = 35.77$

$\therefore \frac{Se}{142.19+Se}\times 100 = 35.77$, অর্থাৎ, $Se = \frac{35.77\times 142.2}{64.23} = 79.16$

সুতরাং, সেলেনিয়ামের পারমাণবিক ওজন $= 79.16$

এই পদ্ধতিটি যেহেতু নিখুঁত রাসায়নিক বিশ্লেষণের উপর নির্ভরশীল, অতএব এই পদ্ধতিতে প্রাপ্ত পারমাণবিক ওজনের মান যথেষ্ট নির্ভুল এবং তুল্যাংক ওজনের সহিত তুলনা দ্বারা উহার সত্যতা যাচাই করার কোন প্রয়োজন নাই। আরও লক্ষণীয় যে, সমাকার যৌগ দুইটির কোনটিরই আণবিক সংকেত জানা না থাকিলেও সমাকারিতা সূত্রের সাহায্যে পারমাণবিক ওজন অবশ্যই নির্ধারণ করা যাইতে পারে (এই অধ্যায়ের শেষভাগের 5 নং উদাহরণটি দ্রষ্টব্য)।

(ঘ) **পর্যায়সারণী :** কোন কোন ক্ষেত্রে পর্যায়সারণী (সংক্ষিপ্ত আলোচনার জন্য ৫৪৫ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) হইতে পারমাণবিক ওজনের একটি আনুমানিক আভাস পাওয়া যাইতে পারে। যথা, ইণ্ডিয়ামের অক্সাইড যৌগের রাসায়নিক বিশ্লেষণের ভিত্তিতে মৌলটির তুল্যাংক ওজন গণনা করা হইয়াছিল 37.9 ; সুতরাং উহার পারমাণবিক ওজন 37.9-এর কোন পূর্ণ গুণিতক হইতে হইবে। মেণ্ডেলিভ্ সিদ্ধান্ত করিলেন যে ইণ্ডিয়ামের তৎকালীন স্বীকৃত আনবিক

ওজন 75.8 (=37.9×2) ভুল। কারণ প্রথমতঃ তাহার পর্যায়সারণীতে এই আনবিক ভর ও যোজ্যতার সহিত সঙ্গতিপূর্ণ কোন খালি জায়গা নাই; দ্বিতীয়তঃ মেণ্ডেলিভ লক্ষ্য করেন যে পর্যায়সারণীর তৃতীয় গ্রুপের অন্তর্ভুক্ত মৌলগুলির সহিত এই মৌলটির যথেষ্ট রাসায়নিক সাদৃশ্য বর্তমান; অতএব উহাকে তৃতীয় গ্রুপের অন্তর্ভুক্ত করা উচিৎ, কিন্তু তৃতীয় গ্রুপে একমাত্র ক্যাডমিয়াম (পারমাণবিক ওজন 112) ও টিনের (পারমাণবিক ওজন 118) মধ্যবর্তী স্থানটিই তৎকালে অনধিকৃত ছিল। সুতরাং, ইণ্ডিয়ামের পারমাণবিক ওজন এই দুইটি মানের মধ্যবর্তী হইতে হইবে। অতএব, সঠিক পারমাণবিক ওজন ধার্য করিলেন 37.9×3=113.7। বেরীলিয়ামের পারমাণবিক ওজনও এই একই ভাবে সংশোধিত করা হয়।

(ii) **ইলেকট্রন আবিষ্কারের পরবর্তী যুগ :** উপরের আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায় যে ইলেকট্রন আবিষ্কারের পূর্ববর্তী যুগে বিজ্ঞানীরা রাসায়নিক পদ্ধতির উপর অতিমাত্রায় নির্ভর করিতেন। কিন্তু বর্তমান শতাব্দীতে বহু বিভিন্ন ধরণের ভৌত পদ্ধতি উদ্ভাবিত হইয়াছে ; যাহা রাসায়নিক পদ্ধতি অপেক্ষা নির্ভুল ও দ্রুত। তন্মধ্যে দুইটি গুরুত্বপূর্ণ পদ্ধতি নিম্নে আলোচনা করা হইল।

ভৌত পদ্ধতি দ্বারা পারমাণবিক ওজন নির্ধারণ। (ক) ভর স্পেকট্রোগ্রাফ পদ্ধতি : পদার্থবিজ্ঞানীগণ ভর স্পেকট্রোগ্রাফ নামক এমন এক প্রকার যন্ত্র উদ্ভাবন করিয়াছেন যাহার সাহায্যে যে-কোন পদার্থের নমুনায় উপস্থিত বিভিন্ন পরমাণুর ভর অতি নির্ভুলভাবে নির্ণয় করা সম্ভব। এই যন্ত্রটির মোটামুটি একটি স্থূল নক্শা সর্বপ্রথম প্রস্তুত করেন বিজ্ঞানী টমসন (Thomson) এবং পরবর্তীকালে ইংরেজ বিজ্ঞানী অ্যাস্টন (Aston) ও আমেরিকান বিজ্ঞানী ডেম্পস্টার (Dempster) যন্ত্রটির প্রভূত উন্নতিসাধন করিয়া উহাকে অতি সূক্ষ্ম পরিমাপের উপযোগী করিয়া তোলেন। আধুনিক উন্নত ধরণের এই যন্ত্র এক লক্ষ ভাগে প্রায় এক ভাগ সূক্ষ্ম পরিমাপে সক্ষম এবং পরীক্ষণীয় পদার্থটির অতি স্বল্প পরিমাণ, ধরা যাক, মোটামুটিভাবে মাত্র এক মিলিগ্রাম পদার্থই যথেষ্ট। ইদানীংকালে কেন্দ্রীন রসায়নের অভূতপূর্ব উন্নতির ফলে এবং বিজ্ঞানের বহু বিভিন্ন শাখায় 'অনুসরণকারী' হিসাবে আইসোটোপের ব্যবহার উত্তরোত্তর বৃদ্ধি পাইবার ফলে এই পদ্ধতিটির প্রচলন বহু বিস্তৃত হইয়াছে। আজকাল জৈব রসায়নবিদ্‌গণ বিভিন্ন জৈব যৌগ ও উহাদের বিয়োজনজাত পদার্থাদির ভরসংখ্যা নির্ধারণেও এই যন্ত্রটি প্রায়শঃই ব্যবহার করিয়া থাকেন।

এই পদ্ধতিটির মূল নীতি অতি সহজ। পরীক্ষণীয় পদার্থটিকে শূন্যস্থানে

রাখিয়া উহার মধ্যে অতি শক্তিশালী তড়িৎস্ফুরণ ঘটাইলে অগণিত গ্যাসীয় ধনাত্মক আয়ন উৎপন্ন হইয়া ক্যাথোডের প্রতি চালিত হয় এবং ক্যাথোডটি ছিদ্রযুক্ত হইলে আয়নগুলি এই ছিদ্রের মধ্য দিয়া অপর পার্শ্বে নির্গত হয়। এই আয়নসমূহের গতিপথে এমনভাবে বৈদ্যুতিক ও চৌম্বকীয় ক্ষেত্র সৃষ্টি করা হয় যাহাতে গতিবেগ-নিরপেক্ষভাবে যে-সকল আয়নের তড়িৎআধান ও ভরের অনুপাত (e/m) পরস্পর অভিন্ন তাহারা পশ্চাতে রক্ষিত একটি ফটোগ্রাফীর ফিল্মের (P) উপর একই রেখায় আসিয়া কেন্দ্রীভূত হয় (114 নং চিত্র)। ফটোগ্রাফীর ফিল্মটির উপর এইভাবে যে কালো দাগটি উৎপন্ন হয় তাহার অবস্থান ও প্রাবল্য লক্ষ্য করিয়া মূল নমুনাটিতে বিভিন্ন পরমাণু বা পরমাণু-জোটের ভর ও আনুপাতিক পরিমাণ সহজেই গণনা করা যায়। আজকাল ফটোগ্রাফির বদলে অধিকাংশ ক্ষেত্রে বৈদ্যুতিক সনাক্তকরণ যন্ত্র ব্যবহার করা হয় এবং তখন এই যন্ত্রটিকে ভর-বর্ণালী নিরূপক (Mass Spectrometer) বলা হয়

চিত্র নং 111—ভর স্পেকট্রোগ্রাফ

36 —78 —80 —82 —83 —40 —84 —86

Ar Kr

চিত্র নং 115—আর্গন ও ক্রিপ্টনের ভর-বর্ণালী

এই পদ্ধতিটি এত সূক্ষ্ম পরিমাপে সক্ষম যে অক্সিজেনের O^{17} আইসোটোপটিকে (পারমাণবিক ভর 17.0045) OH^- আয়ন (17.008) হইতে, অথবা দুই একক আধানযুক্ত হিলিয়ামকে এক একক আধানযুক্ত ভারী হাইড্রোজেন হইতে সনাক্ত করা সম্ভব। 115 নং চিত্রে আর্গন ও ক্রিপ্টনের ভর-বর্ণালীর প্রকৃতি দেখানো হইয়াছে।

(খ) **এক্স-রশ্মি পদ্ধতি :** যে-কোন কেলাস যে ক্ষুদ্রতম এককের ত্রিমাত্রিক বিন্যাসে গঠিত (৯৯ পৃষ্ঠা), এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণ দ্বারা তাহার আয়তন নির্ধারণ করা সম্ভব। কেলাসের এইরূপ ক্ষুদ্রতম এককে সাধারণতঃ একটি, দুইটি, চারটি ইত্যাদি কোন স্বল্প সংখ্যক পরমাণু বা অণু থাকে। কোন মৌলের ঘনত্ব জানা থাকিলে এই ক্ষুদ্রতম এককের ওজন গণনা করা যাইতে পারে এবং উহাকে এককটির পরমাণু সংখ্যা দ্বারা ভাগ করিলে পরমাণুর প্রকৃত ওজন পাওয়া যায়। ইহা হইতে $C^{12}=12$ স্কেলে মৌলটির পারমাণবিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

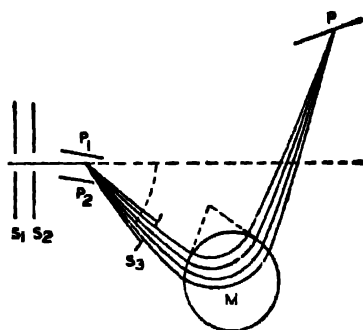



Fig 114—THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

	Group 0	Group I		Group II		Group III		Group IV		Group V		Group VI		Group VII		Group VIII
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
First Short Period	**He 2** 4 003	**H 1** 1 0078 **Li 3** 6 940		**Be 4** 9 013			**B 5** 10 82		**C 6** 12 011		**N 7** 14 008		**O 8** 16 00		**F 9** 19 00	
Second Short Period	**Ne 10** 20 18	**Na 11** 22 991		**Mg 12** 24 32			**Al 13** 26 98		**Si 14** 28.09		**P 15** 31 00		**S 16** 32 066		**Cl 17** 35 457	
First Long Period First Series / Second Series	**A 18** 39 94	**K 19** 39 10	**Cu 29** 63 54	**Ca 20** [illegible]	**Zn 30** [illegible]	**Sc 21** [illegible]	**Ga 31** 69 72	**Ti 22** 47 90	**Ge 32** 72 60	**V 23** 50 95	**As 33** 74 91	**Cr 24** 52 01	**Se 34** 78 96	**Mn 25** 54 94	**Br 35** 79 916	**Fe (26) Co (27) Ni (28)** 55 84, 58 94, 58 69
Second Long Period First Series / Second Series	**Kr 36** 83.8	**Rb 37** 85 48	**Ag 47** 107 88	**Sr 38** 87 63	**Cd 48** 112 41	**Y 39** 88 92	**In 49** 114 8	**Zr 40** 91 22	**Sn 50** 118 70	**Nb 41** 92 91	**Sb 51** 121 76	**Mo 42** 95.95	**Te 52** 127 6	**Tc 43** 99	**I 53** 126 91	**Ru (44) Rh (45) Pd (46)** 101 7, 102-91, 106-7
Third Long Period First Series / Second Series	**Xe 54** 131.3	**Cs 55** 132 91	**Au 79** 197 0	**Ba 56** 137 36	**Hg 80** 200 61	La, etc. (*Rare earths*) 57-71	**Tl 81** 204 39	**Hf 72** 178 6	**Pb 82** 207 21	**Ta 73** 180 95	**Bi 83** 209 0	**W 74** 183 92	**Po 84** 210	**Re 75** 186 31	**At 85** 210 ?	**Os (76) Ir (77) Pt (78)** 190.2, 192 2, 195.23
Last Incomplete Period	**Rn 86** 222	**Fr 87** 223 ?		**Ra 88** 226 05		**Ac 89** 227		**Th 90** 232 05		**Pa 91** 231		**U 92** 238 07		Transuranium elements · Np (93), Pu (94), Am (95), Cm (96), Bk (97), Cf (98), En (99), Fm (100), Mv (101), No (102), Lw (103)...		

Bold figures after the symbols indicate atomic numbers and figures below atomic weights.

পারমাণবিক ওজনের স্কেল: প্রাথমিক যুগে রাসায়নিকগণ H=1, এবং পরবর্তীযুগে O=16 এবং ভৌত বৈজ্ঞানিকগণ O^{16}=16 স্কেল ব্যবহার করিতেন। 1961 সাল হইতে IUPAC প্রস্তাবিত Scale C^{12}=12 সার্বজনীনভাবে গৃহীত হইয়াছে, এবং সর্বপ্রকার আণবিক ও পারমাণবিক, এবং কেন্দ্রান সংক্রান্ত ওজন আজকাল এই স্কেলে প্রকাশিত হয়।

পর্যায় সারণী (ইলেকট্রন আবিষ্কারের পূর্বে)

পটভূমিকা: ডাল্টনের পারমাণবিক তত্ত্ব প্রকাশের স্বল্পকালের মধ্যেই বহু বিভিন্ন ধরণের রাসায়নিক তথ্যাদির এক সুবিপুল ভাণ্ডার গড়িয়া উঠে এবং অনেক রসায়নবিজ্ঞানী-ই বিভিন্ন মৌল ও উহাদের যৌগের বিবিধ ধর্মের কোনরূপ শ্রেণী-বদ্ধকরণের প্রয়োজনীয়তা অনুভব করেন। কিন্তু কোন্ ধর্মের ভিত্তিতে সর্বাধিক উপযোগী শ্রেণীবিভাগ পাওয়া যাইবে তাহা স্থির করাই ছিল মূল সমস্যা। 1865 খ্রীষ্টাব্দে সর্বপ্রথম বিজ্ঞানী নিউল্যাণ্ড পারমাণবিক ওজনের ভিত্তিতে এইরূপ শ্রেণী-বিভাগের চেষ্টা করেন। ইহা নিউল্যাণ্ড অষ্টক সূত্র (New land's Law of Octaves) নামে পরিচিত: পর্যায়ক্রমিক অষ্টম মৌলটির রাসায়নিক ধর্ম প্রথম মৌলটির অনুরূপ। পারমাণবিক ওজনের ভিত্তিতে শ্রেণীবদ্ধ করিতে নিউল্যাণ্ডের এই প্রচেষ্টাকে তৎকালীন বিজ্ঞানীরা নিতান্তই উপহাস করিয়াছিলেন ; এমন কি, কেহ কেহ তাঁহাকে অনুরোধ করেন যে তিনি যেন বিভিন্ন মৌলের নামের বর্ণানুক্রম অনুযায়ী শ্রেণীবিভাগের চেষ্টা করিয়া দেখেন। ইহার বহু পূর্বেই বিজ্ঞানী ডোয়বেরাইনার (Dobereiner ; 1829) তিনটি মৌলের এমন কয়েকটি সমবায় লক্ষ্য করেন যাহাদের নিজেদের মধ্যে বিভিন্ন ধর্মের যথেষ্ট লক্ষণীয় সাদৃশ্য বর্তমান। জার্মান বিজ্ঞানী লোথার মেয়ার (1868) লক্ষ্য করেন যে বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক আয়তন উহাদের পারমাণবিক ওজনের সহিত পর্যায়ক্রমিকভাবে পরিবর্তিত হয়। কিন্তু পর্যায়সারণীর আকারে সর্বাধিক উপযোগী ধরণের শ্রেণীবিভাগ করেন রাশিয়ান বিজ্ঞানী মেণ্ডেলিভ (1869) ; শুধু তাহাই নহে, তালিকার কোন কোন্ স্থান শূন্য তাহা লক্ষ্য করিয়া তিনি তখনও অনাবিষ্কৃত কয়েকটি অজ্ঞাত মৌলের অস্তিত্ব ও ধর্মের পূর্বাভাস করিতেও সক্ষম হইয়াছিলেন। স্বল্পকালের মধ্যেই এই মৌলগুলি আবিষ্কৃত হয় এবং মেণ্ডেলিভের পর্যায়সারণী বিজ্ঞানীমহল কর্তৃক সার্বজনীনভাবে স্বীকৃত হয়।

পর্যায়সূত্র ও পর্যায়সারণী (Periodic Law and the Periodic Table) : 1869 খ্রীষ্টাব্দে মেণ্ডেলিভ তাঁহার বিখ্যাত পর্যায়সূত্র প্রকাশ করেন

এবং ইহাই পর্যায়সারণী নামে খ্যাত বিভিন্ন মৌলের আধুনিক শ্রেণীবিভাগের মূল ভিত্তি। পর্যায়সূত্রটি এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে: **"যাবতীয় মৌল ও উহাদের যৌগের ভৌত ও রাসায়নিক বিবিধ ধর্ম উহাদের পারমাণবিক ওজনের পুনরাবৃত্তিয় নির্ভরক (Periodic function)" অথবা "মৌল-গুলিকে ক্রমবর্ধমান পারমাণবিক ওজন অনুযায়ী সাজাইলে উহাদের বিবিধ ধর্ম কোন সুনির্দিষ্ট ক্রমানুযায়ী পরিবর্তিত হয়, কিন্তু কোন নির্দিষ্ট ব্যবধান অন্তর অনুরূপ ধর্ম বারবার ফিরিয়া আসে।"**

এই সূত্রের ভিত্তিতে মেণ্ডেলিভ্ সর্বপ্রথম যে পর্যায়সারণী প্রস্তুত করেন তাহাতে তৎকালে অনাবিষ্কৃত কয়েকটি মৌলের জন্য কয়েকটি শূন্যস্থান ছিল; পরবর্তীকালে অবশ্য এই মৌলগুলির অধিকাংশই আবিষ্কৃত হইয়াছে। মেণ্ডেলিভের মূল পর্যায়-সারণীর ভিত্তিতে প্রস্তুত একটি আধুনিক সারণী 116 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। ইদানীংকালে অবশ্য নূতন ধরণের বহু বিভিন্ন প্রকার বিন্যাস, যথা কুণ্ডলী আকারের বিন্যাস, হেলিক্স বিন্যাস, ইত্যাদি দ্বারা মেণ্ডেলিভ সারণীটির উন্নতিবিধানের বহু প্রচেষ্টা করা হইয়াছে, কিন্তু তথাপি মেণ্ডেলিভ সারণীটি আপন বৈশিষ্ট্যে আজও সমুজ্জ্বল এবং তাত্ত্বিক রসায়নের অগ্রগতিতে একটি অতি উল্লেখযোগ্য পদক্ষেপ। অতি সাম্প্রতিককালে অবশ্য পর্যায়সারণীর বিশেষ ধরণের একটি বিস্তৃত রূপ বিজ্ঞানীমহলে যথেষ্ট আদৃত হইয়াছে, ইহাতে শ্রেণী নামে অভিহিত 18-টি লম্ব পংক্তি আছে, এবং ইহা 2, 6 ও 10টি ইলেকট্রন দ্বারা যথাক্রমে *s*, *p* ও *d* কক্ষকগুলির পূর্ণকরণ স্পষ্টভাবে প্রকাশ করে। এই ধরণের বিস্তৃত পর্যায়সারণী iv পৃষ্ঠায় দেখানো হইয়াছে।

পর্যায় সারণীর বর্ণনা: এই সারণীতে **নয়টি লম্ব** পংক্তি ও কয়েকটি আনুভূমিক পংক্তি আছে; লম্ব পংক্তিগুলিকে বলা হয় শ্রেণী (Group) এবং ইহাদের শূন্য হইতে আট পর্যন্ত চিহ্নিত করা হয়, এবং আনুভূমিক পংক্তিগুলিকে বলা হয় পর্যায় (Period)। প্রথম পর্যায়ে থাকে কেবলমাত্র হাইড্রোজেন এবং ইহা ব্যতীত অবশিষ্ট তালিকাটিকে পাঁচটি সম্পূর্ণ পর্যায় ও একটি অসম্পূর্ণ পর্যায়ে বিভক্ত করা হয়; সম্পূর্ণ পর্যায়গুলির মৌলসংখ্যা যথাক্রমে 8, 8, 18, 18 ও 32।

দ্রষ্টব্য: $8=2\times2^2$; $18=2\times3^2$; $32=2\times4^2$

হাইড্রোজেনের সহিত ক্ষারধাতু ও হ্যালোজেন উভয়ের ধর্মেরই কিছুটা সাদৃশ্য থাকায় উহাকে এককভাবে প্রথম পর্যায়ে রাখা হয়, কোন কোন সময় ক্ষারধাতুর সহিত প্রথম শ্রেণীতে, আবার কোন কোন সময় হ্যালোজেনের সহিত সপ্তম শ্রেণীতে। ইহার পর আসে **দুইটি হ্রস্ব পর্যায়**; প্রত্যেক পর্যায়ে আছে

আটটি মৌল যাহাদের স্বাভাবিকভাবেই শূন্য হইতে অষ্টম শ্রেণীতে অন্তর্ভুক্ত করা হয় ; প্রথম পর্যায়টি হিলিয়াম হইতে ফ্লুয়োরিন পর্যন্ত এবং দ্বিতীয়টি নিয়ন হইতে ক্লোরিন পর্যন্ত বিস্তৃত। এই সংক্ষিপ্ত পর্যায় দুইটির পর আসে **দুইটি দীর্ঘ পর্যায়**; এইরূপ প্রতিটি পর্যায়ে থাকে **আঠারটি মৌল** যাহাদের দুইটি শ্রেণীতে বিস্তৃত করা হয়। **প্রথম দীর্ঘ পর্যায়টির** প্রারম্ভে আছে আর্গন ও শেষে আছে, ব্রোমিন এবং **দ্বিতীয় দীর্ঘ পর্যায়টি** ক্রিপ্টন হইতে আয়োডিন পর্যন্ত বিস্তৃত। আঠারটি মৌলবিশিষ্ট এই দীর্ঘ পর্যায় দুইটির সহিত পূর্ববর্তী হ্রস্ব পর্যায় দুইটির পার্থক্য এই যে, প্রতিটি দীর্ঘ পর্যায়ে তিনটি মৌলবিশিষ্ট এমন এক একটি জোটের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা গিয়াছে যাহাদের উপযুক্ত স্থানের অভাবহেতু একত্রভাবে অষ্টম শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত করা হয় ; এই মৌলগুলিকে বলা হয় **সন্ধি-মৌল** (Transition elements), যথা Fe, CO, Ni , Ru, Rh, Pd, ইত্যাদি।

দীর্ঘ পর্যায় দুইটির পর আসে বত্রিশটি মৌলবিশিষ্ট একটি **অতিদীর্ঘ পর্যায়** ; ইহার এক প্রান্তে আছে জেনন Xe ও অপর প্রান্তে আছে হ্যালোজেন গোষ্ঠীর সর্বোচ্চ সমগণ 85 নং মৌল অ্যাস্টাটিন। এই বত্রিশটি মৌলকে সাধারণতঃ দুইটি বা চারটি আনুভূমিক পর্যায়ে বিভক্ত করা হয়। এই **অতিদীর্ঘ পর্যায়টিতেও** তিনটি সন্ধিমৌলের একটি জোট (অষ্টম শ্রেণী) থাকে, এবং উপরন্তু থাকে ল্যান্থানাম (57) হইতে লিউটিটিয়াম (71) পর্যন্ত এমন পনেরোটি মৌল যাহাদের রাসায়নিক ধর্মের অতি ঘনিষ্ঠ সাদৃশ্য হেতু একত্রভাবে একই শ্রেণীতে (তৃতীয় শ্রেণী) রাখা হয় ; ইহাদের বলা হয় **বিরল মৃত্তিকামৌল** (Rare earth elements) বা **ল্যান্থানাইড**। উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, 'বিরল মৃত্তিকা' নামটি কোন বিচারেই বিশেষ অর্থবহ নহে, কারণ গোষ্ঠীগতভাবে এই ধাতুগুলি অনেক ধাতুর (যথা, কপার) তুলনায় অপেক্ষাকৃতভাবে অনেক বেশী পাওয়া যায়, এবং এককভাবে বিচার করিলেও লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, সেরিয়ামের (Ce) প্রাকৃতিক প্রাচুর্য্য অন্যান্য অনেক সাধারণ মৌল, যথা মারকারি বা টিনের অপেক্ষা অনেক বেশী।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : লক্ষণীয় যে, প্রত্যেকটি সম্পূর্ণ পর্যায় একটি নিষ্ক্রিয় গ্যাস হইতে সুরু হয় এবং একটি হ্যালোজেন দ্বারা শেষ হয়। যথা, He হইতে F (I), Ne হইতে Cl (II), A হইতে Br (III) Kr হইতে I (IV) এবং Xe হইতে At (V)।

অতিদীর্ঘ পর্যায়টির পর আসে ষষ্ঠ বা অন্তিম পর্যায় ; এই পর্যায়টি এখনও অসম্পূর্ণ এবং উহার প্রারম্ভে আছে নিষ্ক্রিয় গ্যাস রেডন ও অপর প্রান্তে আছে ষষ্ঠ শ্রেণীর অন্তর্গত ভারী মৌল ইউরেনিয়াম। সাম্প্রতিককালে কেন্দ্রীন-পদার্থবিজ্ঞানীরা ইউরেনিয়ামের পরবর্তী কয়েকটি মৌল পরীক্ষাগারে কৃত্রিমভাবে

সংশ্লেষিত করিতে সমর্থ হইয়াছেন ; ইহাদের বলা হয় **ইউরেনিয়াম-উত্তর মৌল** (Trans-Uranium Elements, ২৭শ অধ্যায় দ্রষ্টব্য)।

প্রসঙ্গক্রমে উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলি (Gr. 0) সম্পূর্ণ নিষ্ক্রিয় নহে, কারণ অতি সাম্প্রতিককালে লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, কোন কোন নিষ্ক্রিয় মৌল স্থায়ী রাসায়নিক যৌগ গঠনে সক্ষম (৩১২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য ; XeF_4 ইত্যাদি)।

পর্যায়সারণীর যে-কোন একই শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত মৌলসমূহের ধর্ম পরস্পরের অনুরূপ। যথা, সকল নিষ্ক্রিয় গ্যাস শূন্য শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত, সকল ক্ষারধাতুর অবস্থান প্রথম শ্রেণীতে, ক্ষারীয় মৃত্তিকাগুলি দ্বিতীয় শ্রেণীতে, সকল হ্যালোজেন সপ্তম শ্রেণীতে, ইত্যাদি। অবশ্য কোন কোন ক্ষেত্রে ভিন্ন শ্রেণীর অন্তর্গত একাধিক মৌলের মধ্যেও কিছু কিছু ভৌত ও রাসায়নিক সাদৃশ্য লক্ষ্য করা যায়।

ইলেকট্রন আবিষ্কারের পরবর্তীকালে পর্যায়সারণী

পারমাণবিক গঠন ও পর্যায়সারণী ঃ পর্যায়সারণীর দুইটি উল্লেখযোগ্য বৈশিষ্ট্য আছে—প্রথমতঃ, যে-কোন নির্দিষ্ট শ্রেণীর অন্তর্গত বিভিন্ন মৌলের ধর্ম কোন সুনির্দিষ্ট ক্রমানুযায়ী পরিবর্তিত হয় এবং দ্বিতীয়তঃ, কোন সুনির্দিষ্ট ব্যবধান অন্তর মৌলের ধর্ম পর্যায়ভিত্তিকভাবে প্রাথমিক মানে ফিরিয়া আসে। যে-কোন পর্যায়ের অন্তর্ভুক্ত মৌলগুলির পারমাণবিক গঠন লক্ষ্য করিলে এই ক্রমপরিবর্তনের কারণ সহজেই বুঝা যাইতে পারে। উদাহরণস্বরূপ, প্রথম পর্যায়ের অন্তর্গত মৌলগুলির পারমাণবিক গঠন (124 নং চিত্র) আলোচনা করা যাক। লক্ষ্য করা যায় যে, প্রথম পর্যায়ের আটটি মৌলের মধ্যে যে-কোনটির তুলনায় পরবর্তী মৌলটির L-খোলকে (L-shell) একটি ইলেকট্রন বেশী আছে। কোন পরমাণুর রাসায়নিক ধর্ম যেহেতু উহার সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রন-সংখ্যার উপর নির্ভরশীল, অতএব সর্ববহিঃস্থ স্তরের ইলেকট্রনীয় বিন্যাসের এইরূপ সুনির্দিষ্ট **ক্রমপরিবর্তনের** ভিত্তিতে রাসায়নিক ধর্মের ক্রমপরিবর্তনের কারণ সহজেই বুঝা যায়।

সুনির্দিষ্ট ব্যবধান অন্তর রাসায়নিক ধর্মের পুনরাবৃত্তিও পারমাণবিক গঠনের বিচারে সহজেই ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক গঠন লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে, কোন সুনির্দিষ্ট ব্যবধান অন্তর সর্ববহিঃস্থ (যোজ্যতা) ইলেকট্রনের অনুরূপ বিন্যাস বারংবার ফিরিয়া আসে (সপ্তবিংশ অধ্যায়) এবং মৌলের ধর্মের পুনরাবৃত্তির ইহাই মূল কারণ। যে-কোন শ্রেণীর অন্তর্গত মৌল-সমূহের পারমাণবিক গঠন লক্ষ্য করিলে ইহার সত্যতা স্পষ্টভাবে বুঝা যাইবে। পরপৃষ্ঠায় নিষ্ক্রিয় গ্যাস ও ক্ষারধাতুসমূহের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস প্রদত্ত হইল।

নিম্নোক্ত তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, প্রত্যেকটি নিষ্ক্রিয় গ্যাস পরমাণুর সর্ববহিঃস্থ খোলক (Shell) বা উপ-খোলক (Sub-shell) ইলেকট্রন দ্বারা সম্পৃক্ত ;

মৌল	পারমাণবিক সংখ্যা, Z	বিভিন্ন খোলক (Shell)-এ ইলেকট্রনীয় বিন্যাস						
নিষ্ক্রিয় গ্যাস :		K	L	M	N	O	P	Q
He	2	2						
Ne	10	2	8					
A	18	2	8	8				
Kr	36	2	8	18	8			
Xe	54	2	8	18	18	8		
Rn	86	2	8	18	32	18	8	
ক্ষারধাতু :								
Li	3	2	1					
Na	11	2	8	1				
K	19	2	8	8	1			
Rb	37	2	8	18	8	1		
Cs	55	2	8	18	18	8	1	
Fr	87	2	8	18	32	18	8	1

অনুরূপভাবে, সকল ক্ষার-ধাতুর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস পরস্পর অনুরূপ, কারণ উহাদের প্রত্যেকের সর্ববহিঃস্থ স্তরে একটিমাত্র ইলেক্ট্রন (s^1) আছে ; এবং অনুরূপভাবে, যে-কোন হ্যালোজেনের সর্ববহিঃস্থ স্তর সাতটি ইলেকট্রনবিশিষ্ট (s^2p^5)। যেহেতু যে-কোন মৌলের রাসায়নিক ধর্ম উহার সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রনের (অর্থাৎ, যোজ্যতা ইলেকট্রনের) উপর নির্ভরশীল, অতএব একই শ্রেণীর অন্তর্গত বিভিন্ন মৌলের রাসায়নিক ধর্মের পারস্পরিক সাদৃশ্যের কারণ যে একই প্রকার সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রনীয় বিন্যাস — ইহা সহজেই বোধগম্য হয়। উপরন্তু পারমাণবিক গঠনের পরিপ্রেক্ষিতে সন্নিহিত মৌলদের অবস্থান কিম্বা বিরল মৃত্তিকাবলীর ধর্মের প্রায় অভিন্নতা খাপছাড়া মনে হয় না ; ২৭শ অধ্যায় দ্রষ্টব্য।

পারমাণবিক সংখ্যা ও পর্যায়সূত্র : ইলেকট্রনের আবিষ্কার ও পারমাণবিক গঠনসংক্রান্ত ধারণার ক্রমবিকাশের (৫৫২ ও ৫৭১ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) ফলে পর্যায়সূত্রটির একটি মূলগত সংশোধনের প্রয়োজন অনুভূত হয়। বিভিন্ন পরীক্ষায় প্রমাণিত হইয়াছে যে, একই মৌলের বিভিন্ন পরমাণুর পারমাণবিক ওজন বিভিন্ন হইতে পারে ; ইহাদের বলা হয় আইসোটোপ (সপ্তবিংশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য)। ইহা হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, পারমাণবিক ওজনের ভিত্তিতে মৌলসমূহের শ্রেণীবদ্ধকরণের

যে-কোন প্রচেষ্টা সম্পূর্ণ অসঙ্গত ও অর্থহীন। ইতিমধ্যেই আবিষ্কৃত হয় যে, যে-কোন পরমাণুর কেন্দ্রীনের তড়িৎআধান পর্যায়সারণীতে উহার ক্রমিক সংখ্যার সমান; এই সংখ্যাকে বলা হয় পারমাণবিক সংখ্যা। সহজেই বুঝা যায় যে, পারমাণবিক ওজনের পরিবর্তে পারমাণবিক সংখ্যার ভিত্তিতে মৌলসমূহের শ্রেণী-বিভাগ অনেক বেশী যুক্তিসঙ্গত। সুতরাং পর্যায়সূত্রটিকে (পৃঃ ৫১৬) এই ভিত্তিতে সংশোধিত করিয়া নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে: **মৌলসমূহের ভৌত ও রাসায়নিক ধর্ম উহাদের পারমাণবিক সংখ্যার পুনরাবৃত্তিময় নির্ভরক** (Periodic Function)। পর্যায়সারণীতে সাধারণতঃ যে-সকল গুরুতর অসঙ্গতি (যথা, A ও K, Co ও Ni এবং Te ও I, এই তিন জোড়া মৌলের পারমাণবিক ওজনের পরিপ্রেক্ষিতে পর্যায়সারণীতে উহাদের অবস্থানের আপাতবৈষম্য) লক্ষিত হইয়া থাকে, তাহাদের অধিকাংশই মৌলসমূহের এই নূতন ভিত্তিতে বিন্যাসের ফলে দূরীভূত হয়; অথবা, পারমাণবিক গঠনের পরিপ্রেক্ষিতে এইরূপ অসঙ্গতির কারণ স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব হয়।

উদাহরণ 3. কোন মৌল A-র উদ্বায়ী ক্লোরাইড যৌগের বাষ্পঘনত্ব 113। মৌলটির তুল্যাংক ওজন 40.082। মৌলটির পারমাণবিক ওজন নির্ণয় কর।

ধরা যাক, A-র যোজ্যতা হইল x, সুতরাং ক্লোরাইড যৌগের আণবিক সংকেত হইবে ACl_x।

$\therefore$ ACl_x-এর আণবিক ওজন A-র পারমাণবিক ওজন $+ x\times$ (ক্লোরিনের পারমাণবিক ওজন); অর্থাৎ, $2\times$ বাষ্পঘনত্ব A-র তুল্যাংক ওজন $\times$ যোজ্যতা $+ x \times$ (ক্লোরিনের পারমাণবিক ওজন);

অর্থাৎ, $2 \times 113 = (40.082 \times x) + (x \times 35.5)$ অর্থাৎ, $x = 3$ (নিকটতম পূর্ণসংখ্যা)

$\therefore$ A-র পারমাণবিক ওজন $= 3 \times 40.082 = 120.246$

উদাহরণ 4 সদ্য-আবিষ্কৃত একটি মৌলের [রেনিয়াম] ক্লোরাইড যৌগে শতকরা 27.57 ভাগ ক্লোরিন আছে এবং পর্যায়সারণীতে উহার স্থান টাংস্টেন (184.0) ও অস্মিয়ামের (191.5) মধ্যবর্তী। মৌলটির পারমাণবিক ওজন গণনা কর।

$$\text{তুল্যাংক ওজন} = \frac{\text{রেনিয়ামের ওজন}}{\text{ক্লোরিনের ওজন}} \times \text{ক্লোরিনের তুল্যাংক ওজন}$$

$$= \frac{100 - 27.57}{27.57} \times 35.45 = 93.16$$

যেহেতু এই তুল্যাংক ওজনকে 2 দ্বারা গুণ করিলে গুণফল 184.0 ও 191.5-এর মধ্যবর্তী হয়, অতএব, পারমাণবিক ওজন $= 93.16 \times 2 = 186.32$।

উদাহরণ 5. একটি জটিল সিলিকোক্লোরাইড যৌগ অনুরূপ স্ট্যানিক্লোরাইড যৌগের সহিত সমাকার এবং উহাদের উভয়েরই আণবিক সংকেত অজ্ঞাত। প্রথম যৌগটিতে ক্লোরিন ও সিলিকনের শতকরা ভাগ যথাক্রমে 51.76 ও 12.75, এবং দ্বিতীয় যৌগটিতে টিন ও ক্লোরিনের শতকরা ভাগ যথাক্রমে 38.19 ও 36.67। সিলিকনের পারমাণবিক ওজন 28.06 হইলে টিনের পারমাণবিক ওজন গণনা কর।

সিলিকোক্লোরাইড যৌগটিতে 51.76 গ্রাম ক্লোরিন 12.75 গ্রাম সিলিকনের সহিত সংযুক্ত হয় ;

∴ 1 গ্রাম ক্লোরিন 12.75/51.76 গ্রাম সিলিকনের সহিত সংযুক্ত হয়।

স্ট্যানিক্লোরাইড যৌগে 36.67 গ্রাম ক্লোরিন 38.19 গ্রাম টিনের সহিত যুক্ত হয়,

∴ 1 গ্রাম ক্লোরিনের সহিত সংযুক্ত টিনের পরিমাণ =38.19/36.67।

সুতরাং, মিৎশারলিশ সূত্র অনুযায়ী,

$$\frac{\text{1 গ্রাম ক্লোরিনের সহিত সংযুক্ত সিলিকনের ওজন}}{\text{1 গ্রাম ক্লোরিনের সহিত সংযুক্ত টিনের ওজন}} = \frac{\text{সিলিকনের পারমাণবিক ওজন}}{\text{টিনের পারমাণবিক ওজন}}$$

$$\therefore \text{টিনের পারমাণবিক ওজন} = \frac{38.19 \times 51.76}{36.67 \times 12.75} \times 28.06 = 118.6$$

উদাহরণ 6 রিচার্ড (1914)-এর পরীক্ষায় নিম্নলিখিত তথ্যাদি পাওয়া যায় :— (ক) 100 গ্রাম লিথিয়াম পারক্লোরেটকে বিজারিত করিলে 39.845 গ্রাম লিথিয়াম ক্লোরাইড পাওয়া যায়, (খ) 1 গ্রাম লিথিয়াম ক্লোরাইডের ক্লোরিন উপাদানকে সিলভার ক্লোরাইড-রূপে সম্পূর্ণভাবে অধঃক্ষিপ্ত করিতে 2.5446 গ্রাম সিলভার প্রয়োজন, এবং (গ) 1 গ্রাম সিলভার হইতে 1.3287 গ্রাম সিলভার ক্লোরাইড পাওয়া যায়। উল্লিখিত সকল যৌগের সংকেত ধরিয়া লইয়া লিথিয়াম, সিলভার ও ক্লোরিনের পারমাণবিক ওজন গণনা কর।

(ক) হইতে আমরা পাই, $LiClO_4 : LiCl = 100 : 39.845$

অর্থাৎ, $(LiCl+4\times16) : LiCl = 100 : 39.845$; $\therefore LiCl = 42.393$

এখন, (খ) হইতে আমরা পাই, $LiCl : Ag = 1 : 2.5446$

অর্থাৎ, $42.393 : Ag = 1 : 2.5446$; $\therefore Ag = 107.871$

(গ) হইতে আমরা পাই, $Ag : AgCl = 1 : 1.3287$

অর্থাৎ, $107.871 : (107.871+Cl) = 1 : 1.3287$; $\therefore Cl = 35.454$

$Li = LiCl - Cl = 42.393 - 35.454 = 6.939$

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, 6নং উদাহরণে যে পদ্ধতি অবলম্বন করা হইয়াছে তাহা পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের মূল পদ্ধতিটিরই (অর্থাৎ, পারমাণবিক ওজন = তুল্যাংক ওজন × যোজ্যতা) অপর একটি রূপ। কারণ, বিশ্লেষণপ্রাপ্ত যে-সকল তথ্যাদির উল্লেখ করা হইয়াছে তাহা পরোক্ষভাবে মৌলটির তুল্যাংক ওজন নির্ণয়ের সমতুল্য, এবং যৌগগুলির রাসায়নিক সংকেত অনুমান করিয়া লওয়ার মধ্যে যোজ্যতা সম্পর্কিত জ্ঞান অবশ্যই অন্তর্নিহিত আছে। বস্তুতঃপক্ষে, অন্তিম বিচারে পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতিই প্রত্যক্ষভাবে বা পরোক্ষভাবে, যে-ভাবেই হউক এই দুইটি ধাপের মোট সমষ্টি।

প্রশ্নমালা

1. পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতি সম্পর্কে আলোচনা কর। ক্লোরিন, আয়রণ, নাইট্রোজেন ও কার্বন—ইহাদের কোন্‌টির ক্ষেত্রে কোন্ পদ্ধতিটি সর্বাধিক উপযোগী বলিয়া তোমার মনে হয়?

2. দ্যুলোঁ ও পেতী সূত্র সম্পর্কে যাহা জান লিখ এবং পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে এই সূত্রটির উপযোগিতা আলোচনা কর।

3. মিৎশারলিশের সমাকারিতা সূত্রটি লিখ এবং পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে ইহার গুরুত্ব ব্যাখ্যা কর। এই পদ্ধতি দ্বারা পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে সমাকার যৌগগুলির রাসায়নিক সংকেত জানা কি অবশ্য প্রয়োজনীয়?

4. দুইটি মৌল A ও B পরস্পর সমাকার দুইটি যৌগ গঠন করে, যাহাতে A ও B-এর শতকরা ওজনভাগ যথাক্রমে x ও y। এই তথ্যের ভিত্তিতে কি এইরূপ বলা যাইতে পারে যে, $x : y =$ A-র পারমাণবিক ওজন : B-র পারমাণবিক ওজন?

5. ধরা যাক, তোমাকে জলের দুইটি নমুনা দেওয়া হইয়াছে—একটি ভারী জল (D_2O) ও অপরটি সাধারণ জল। কোন্ পদ্ধতি দ্বারা সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণ করিবে যে ভারী জলের সংগঠক ভারী হাইড্রোজেন (D)-এর পারমাণবিক ওজন সাধারণ হাইড্রোজেন অপেক্ষা দ্বিগুণ অধিক?

6. ধরা যাক, কোন কাল্পনিক গ্রহে ক্লোরিনে কেবলমাত্র একটি আইসোটোপ আছে, যথা Cl^{35}। সিলভারের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণ (অর্থাৎ, সিলভার : সিলভার ক্লোরাইড অনুপাত নির্ণয়) সংক্রান্ত স্ট্যাসের বিখ্যাত (Stas) পরীক্ষাটি যদি ঐ গ্রহ হইতে রাসায়নিক দ্রব্যাদি আমদানি করিয়া করা হইত তাহা হইলে কি সিলভারের পারমাণবিক ওজনের একই মান পাওয়া যাইত?

7. পূর্বোক্ত প্রশ্নে উল্লিখিত গ্রহটির অধিবাসীদের দ্বারা ব্যবহৃত পারমাণবিক ওজনের তালিকার (আমাদের স্কেল অনুযায়ী প্রকাশিত) সহিত আমাদের তালিকার কোনরূপ পার্থক্য ঘটিবে কি?

8. ধরা যাক, কোন আকস্মিক দৈবদুর্বিপাকে O^{16} ব্যতীত অন্যান্য সকল প্রকার অক্সিজেন পরমাণু (মুক্ত ও সংযুক্ত অবস্থায়) ধ্বংসপ্রাপ্ত হইল। এই দুর্ঘটনার পরেও যাঁহারা বাঁচিয়া থাকিবেন তাঁহাদের পক্ষে পারমাণবিক ওজনের যে তালিকা ব্যবহারে আমরা অভ্যস্ত ($O=16$ স্কেলে), সেই একই তালিকা ব্যবহার করা সম্ভব হইবে কি?

9. কোন বৈশ্লেষিক রসায়নবিজ্ঞানী জানেন না যে, তিনি যে তুলাদণ্ড ব্যবহার করিতেছেন তাহা ত্রুটিপূর্ণ এবং উহাতে সর্বদাই শতকরা দুই ভাগ অধিক মান পাওয়া যায়। ধরা যাক, তিনি সিলভারের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণ (অর্থাৎ, সিলভার : সিলভারক্লোরাইড) সংক্রান্ত পরীক্ষা করিতেছেন। তাঁহার নির্ণীত মানটি শতকরা কত ভাগ ত্রুটিপূর্ণ হইবে আলোচনা কর।

10. আয়রণ অক্সাইডে শতকরা 69.956 ভাগ আয়রণ (আপেক্ষিক তাপ 0.115) আছে। আয়রণের পারমাণবিক ওজন গণনা কর। [55.88]

11. কোন ধাতুর ব্রোমাইড লবণের বাষ্পঘনত্ব 268 ($H_2=1$) এবং উহাতে ব্রোমিনের শতকরা ভাগ 89.85। ধাতুটির আপেক্ষিক তাপ 0.2251। ধাতুটির পারমাণবিক ওজন ও ব্রোমাইড লবণটির আণবিক সংকেত নির্ণয় কর ($Br=80$)। [27.1 ; M_2Br_6]

12 1.9171 গ্রাম হ্যাফ্‌নিয়াম ব্রোমাইডের ব্রোমিন উপাদান 2.9298 গ্রাম সিলভার ব্রোমাইডের সমতুল্য। সিলভার ও ব্রোমিনের পারমাণবিক ওজন যথাক্রমে 107.88 ও 79.916। হ্যাফ্‌নিয়ামের আপেক্ষিক তাপ প্রায় 0.037। হ্যাফ্‌নিয়ামের পারমাণবিক ওজন ও ব্রোমাইড লবণটির সংকেত নির্ণয় কর।

[171.6 ; $HfBr_4$]

[আভাস :—Hf-এর ওজন : AgBr-এর ওজন = Hf-এর তুল্যাংক ওজন : AgBr-এর তুল্যাংক ওজন।]

13. একটি ধাতু তিনটি উদ্বায়ী ক্লোরাইড লবণ গঠন করে যাহাতে ক্লোরিনের শতকরা ভাগ যথাক্রমে 23.6, 38.2 ও 48.3। এই ক্লোরাইড লবণগুলির বাষ্পঘনত্ব (H_2=1) যথাক্রমে 74.6, 92.9 ও 110.6। ধাতুটির সঠিক পারমাণবিক ওজন ও ক্লোরাইডগুলির সংকেত নির্ণয় কর। [114.8 ; MCl, MCl_2, MCl_3]

14. কোন মৌলের ফ্লুয়োরাইড যৌগে ফ্লুয়োরিনের শতকরা ভাগ 59.067 এবং একই তাপমাত্রায় ও চাপে লবণটির বাষ্প বায়ু অপেক্ষা 6.7 গুণ অধিক ভারী। মৌলটির তুল্যাংক ওজন, পারমাণবিক ওজন ও যোজ্যতা গণনা কর (প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় বায়ুর ঘনত্ব 0.00129 ; ফ্লুয়োরিনের পারমাণবিক ওজন (19)।

[13.17 ; 79.02 ; 6]

15. একটি ধাতু দুইটি ক্লোরাইড লবণ গঠন করে যাহাতে ধাতুটির শতকরা ভাগ যথাক্রমে 46.37 ও 50.91। ধাতুটির পারমাণবিক ওজনের সর্বনিম্ন কোন মান সম্ভব ? [184.2]

16 টাংস্টেন ট্রাইঅক্সাইডে টাংস্টেনের শতকরা ভাগ 79.317 এবং WCl_6 : WO_3=100 : 58.487। টাংস্টেন ও ক্লোরিনের পারমাণবিক ওজন নির্ণয় কর।

[183.99 ; 35.46]

17 পটাশিয়াম পাররেনেট পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেটের ($KMnO_4$) সহিত সমাকার এবং উহাতে শতকরা 64.37 ভাগ রেনিয়াম আছে। রেনিয়ামের পারমাণবিক ওজন গণনা কর (K=39)। [186.3]

18. ফেরিক অ্যালাম ও সাধারণ অ্যালাম পরস্পর সমাকার। প্রথমটিতে শতকরা 11.09 ভাগ আয়রণ ও 25.45 ভাগ সালফার ডাইঅক্সাইড (SO_2) আছে এবং দ্বিতীয়টিতে অ্যালুমিনিয়াম ও সালফার ডাইঅক্সাইডের (SO_2) শতকরা ভাগ যথাক্রমে 5.68 ও 27.01। আয়রণের পারমাণবিক ওজন 55.84। অ্যালামের সংকেত অনুমান না করিয়া অ্যালুমিনিয়ামের পারমাণবিক ওজন নির্ণয় কর।

[26.95]

19. কোন একটি মৌল (x)-এর ক্লোরাইড যৌগে শতকরা 29.34 ওজনভাগ ক্লোরিন আছে এবং উহা পটাশিয়াম ক্লোরাইডের সহিত সমাকার। x-এর পারমাণবিক ওজন গণনা কর এবং গণনাপদ্ধতির তাত্ত্বিক নীতিটি সবিস্তারে ব্যাখ্যা কর। পারমাণবিক ওজনের এই মান সমর্থনের জন্য আর কোন্ পরীক্ষা করা প্রয়োজন ? [85.5]

ষষ্ঠবিংশ অধ্যায়

পরমাণুর সংগঠক মূল-কণিকা : তেজস্ক্রিয়তা

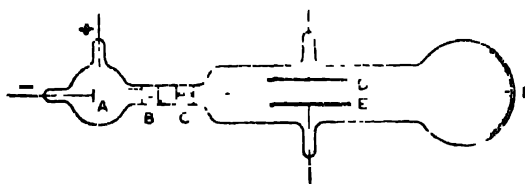
(Elementary Particles : Radioactivity)

সূচনা (Introduction) : ডাল্টনের পারমাণবিক তত্ত্বে পরমাণুকে ক্ষুদ্র অবিভাজ্য কণিকারূপে কল্পনা করা হইয়াছিল। এই ধারণাটি রাসায়নিক সংযোগসূত্রাদি ও বহু বিভিন্ন রাসায়নিক তথ্যাদিকে সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করিতে সমর্থ হইলেও ইহাকেই পারমাণবিক গঠন সংক্রান্ত সমস্যার চূড়ান্ত সমাধান বলিয়া গণ্য করা যায় না। কোন সুনির্দিষ্ট প্রমাণের অভাবে রসায়নবিদ্‌গণকে দীর্ঘকাল এই তত্ত্ব লইয়াই সন্তুষ্ট থাকিতে হইয়াছিল, কিন্তু বিজ্ঞানের ক্রমবিকাশের পথে এমন কিছু কিছু গুরুত্বপূর্ণ তথ্যাদি ক্রমশঃ আবিষ্কৃত হইতে থাকে যাহা পরমাণুর কোন সুশৃঙ্খল আভ্যন্তরীণ গঠনের সুনিশ্চিত ইঙ্গিত বহনকারী।

1889 খ্রীষ্টাব্দের জে. জে. থমসন কর্তৃক পরমাণুর সংগঠক কণিকা ইলেকট্রনের চমকপ্রদ আবিষ্কারের পর এক নূতন অধ্যায়ের সূচনা ঘটে এবং একের পর এক বহু নূতন গুরুত্বপূর্ণ তথ্যাদি আবিষ্কৃত হইতে থাকে ; যথা (ক) **স্বল্পচাপবিশিষ্ট গ্যাসের মধ্য দিয়া তড়িৎস্ফুরণের ফলাফল**, (খ) **তেজস্ক্রিয়তা**, (গ) **বর্ণালী বিশ্লেষণ**, (ঘ) **পরমাণুর বিভাজন**, ইত্যাদি। নিম্নে এই সম্পর্কিত কয়েকটি বিষয় সংক্ষেপে আলোচিত হইল।

স্বল্পচাপবিশিষ্ট গ্যাসের মধ্য দিয়া তড়িৎপ্রবাহের ফলাফল : (The Passage of Electricity through Rarefied Gases) : অতি স্বল্পচাপে (0.01 হইতে 0.001 মি. মি.) কোন গ্যাসের মধ্যে উচ্চ বিভবপ্রভেদ সৃষ্টি করা হইলে যে তড়িৎস্ফুরণ ঘটে তাহার কিছু কিছু গুরুত্বপূর্ণ বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করা যায়। উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থায় ক্যাথোড হইতে উহার পৃষ্ঠতলের সহিত সমকোণে এক প্রকার রশ্মি নির্গত হয় যাহা ক্যাথোড রশ্মি নামে পরিচিত। এই রশ্মি ক্যাথোড হইতে নির্গত হইয়া সরলরৈখিক পথে অগ্রসর হয় এবং উহা কাচপাত্রের যে বিন্দুতে আপতিত হয় সেখানে তীব্র প্রতিপ্রভা সৃষ্টি করে। 117 নং চিত্রের অনুরূপ যন্ত্রসজ্জা ব্যবহার করিলে ক্যাথোড রশ্মিটি B ও C ছিদ্রদ্বয়ের মধ্য দিয়া বহির্গত হইয়া F বিন্দুতে প্রতিপ্রভ আলোকবিন্দু সৃষ্টি করে। ক্যাথোড রশ্মির গতিপথে ঘূর্ণনযোগ্য কোন চক্র রাখিলে লক্ষ্য করা যায় যে, উহা নিজ অক্ষের চতুর্দিকে আবর্তিত হয় ; ইহা হইতে সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত হয় যে, ক্যাথোড

রশ্মি অবশ্যই পদার্থ-কণিকার সমবায়ে গঠিত। পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, এই কণিকাগুলি ঋণাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত ; ইহাদের নামকরণ করা হয় ইলেক্‌ট্রন। সুতরাং, ক্যাথোড রশ্মি অতিউচ্চ গতিবেগবিশিষ্ট অসংখ্য ইলেকট্রনের ধারা-প্রবাহ মাত্র।

ইলেকট্রনের e/m-এর মান নির্ণয় (Determination of e/m of Electrons) **:** উপরোক্ত যন্ত্রের সাহায্যে ইলেকট্রনের তড়িৎআধান (e) ও ভরের (m)

চিত্র 117 —স্বল্পচাপবিশিষ্ট গ্যাসের মধ্য দিয়া তড়িৎ-প্রবাহ।

অনুপাত নির্ণয় করা যাইতে পারে। কাগজের সমতলের সহিত সমকোণে যদি H প্রাবল্যবিশিষ্ট একটি চৌম্বকীয় ক্ষেত্র সৃষ্টি করা হয়, তাহা হইলে রশ্মিটি চৌম্বকীয় ক্ষেত্রের সহিত সমকোণে বিচ্যুত হইবে, কারণ ক্যাথোড রশ্মি প্রকৃতপক্ষে ঋণাত্মক ইলেকট্রনের সমবায় বলিয়া উহার ধর্ম মূলতঃ তড়িৎপ্রবাহের অনুরূপ। গতিপথের বক্রতা-ব্যাসার্ধ ও ইলেকট্রনের গতিবেগ যথাক্রমে r ও v হইলে এইক্ষেত্রে নিম্নলিখিত সমীকরণটি প্রযোজ্য হইবে :

$$H e v = mv^2/r \qquad (26.1)$$

এখন, D ও E পাতদ্বয়ের মধ্যে যদি X প্রাবল্যবিশিষ্ট এমন একটি বৈদ্যুতিক ক্ষেত্র সৃষ্টি করা হয় যাহা চৌম্বকীয় বিচ্যুতিকে প্রতিরোধ করিয়া ক্যাথোড রশ্মিটিকে পুনরায় সরলরৈখিক পথে ফিরাইয়া আনে, তাহা হইলে আমরা পাই :

$$H.e.v = Xe \text{ ; অর্থাৎ, } v = X/H \qquad \ldots \qquad (26.2)$$

এই সমীকরণ হইতে v-এর মান নির্ণয় করিয়া উহাকে 26.1 নং সমীকরণে বসাইলে e/m অনুপাতটির মান সহজেই জানা যাইতে পারে, কারণ সমীকরণটির অন্যান্য পদগুলির মান পরীক্ষা দ্বারা পরিমাপযোগ্য।

বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা e/m-এর মান পাওয়া যায় 1.769×10^8 কুলম্ব/গ্রাম এবং বিশেষভাবে লক্ষণীয় বিষয় এই যে, তড়িৎক্ষরণ নলে যে গ্যাসই ব্যবহার করা হউক না কেন, সর্বদাই e/m-এর এই একই মান পাওয়া যায়। সুতরাং ইহার দ্বারা বুঝা যায় যে, **ইলেকট্রন সকল পদার্থের সাধারণ সার্বজনীন সংগঠক-উপাদান।**

ইলেকট্রনের তড়িৎআধান নির্ণয় (Determination of Charge of an Electron) : ইলেকট্রনের উপর বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রের প্রভাবকে যদি অভিকর্ষজ ক্ষেত্রের ন্যায় এমন কোন ক্ষেত্রের প্রভাব দ্বারা প্রতিহত করা হয় যাহার উপর তড়িৎ আধানের কোনরূপ প্রভাব নাই, তাহা হইলে ইলেকট্রনের তড়িৎআধান পরিমাপ করা যাইতে পারে। 1911 খ্রীষ্টাব্দে আমেরিকান বিজ্ঞানী মিলিকান (Millikan) সবপ্রথম এইরূপ ব্যবস্থা উদ্ভাবন করিতে সক্ষম হন; তিনি তৈলবিন্দুতে ইলেকট্রন শোষণ করিয়া উহাদেব অভিকর্ষজ-বলকে কোন বৈদ্যুতিক ক্ষেত্র দ্বারা প্রতিহত করেন (Fig 118)।

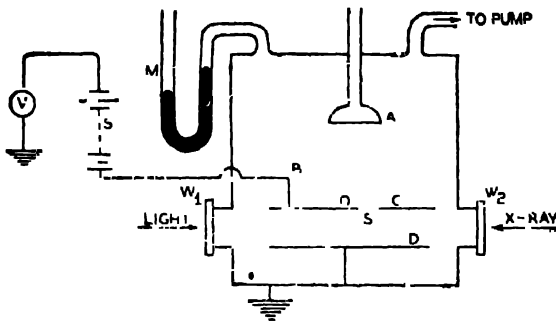



Fig 118— মিলিকানের তৈলবিন্দু পরীক্ষা

মিলিকানের ব্যবহৃত যন্ত্রের প্রধান বৈশিষ্ট্যগুলি 118 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। অ্যাটমাইজার যন্ত্রের (A) সাহায্যে অতিসূক্ষ্ম তৈলবিন্দু উৎপন্ন করিয়া উহাদের একটি ছিদ্রের (O) মধ্য দিয়া পাত-আকৃতির দুইটি তড়িৎদ্বারের (C ও D) মধ্যবর্তী স্থানে (S) প্রবেশ করানো হয়। বাহির হইতে S চিহ্নিত স্থানে এক্স-রশ্মি প্রবেশ করাইয়া আয়ন উৎপন্ন করা হয় এবং উহারা তৈলবিন্দুতে শোষিত হয়। অভিকর্ষজ বলের প্রভাবে তৈলবিন্দুটির নিম্নমুখী গতিবেগ এবং C ও D পাত দুইটির মধ্যে সৃষ্ট কোন সুনির্দিষ্ট বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রের প্রভাবে উহার ঊর্ধ্বমুখী গতিবেগ পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করিলে তৈলবিন্দুটির তড়িৎআধানের মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে (ভৌত বিজ্ঞানের পুস্তক দ্রষ্টব্য)। মিলিকান লক্ষ্য করেন যে, বিভিন্ন তৈলবিন্দুর তড়িৎআধান বিভিন্ন, কিন্তু উহা সর্বদাই ইলেকট্রনীয় তড়িৎআধান e-এর কোন পূর্ণ গুণিতক হইয়া থাকে। ইলেকট্রনীয় তড়িৎআধানের সাম্প্রতিকতম মান 1.602×10^{-19} কুলম্ব। ইহা বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য যে, ইলেকট্রনীয় তড়িৎআধানের এই মান যে-কোন একযোজী আয়নের (যথা, Na^+ আয়ন, H^+ আয়ন, ইত্যাদি) তড়িৎ আধানের সমান। ইহার সরাসরি প্রমাণ হইল এই যে, e-এর এই মান-কে অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা (N) দ্বারা গুণ করিলে সেই গুণফল

এক ফ্যারাডের সমান হয় (সমী: 16.7, পৃঃ ৩৫২)। অদ্যাবধি যেহেতু এই মান অপেক্ষা কম তড়িৎআধান কখনই কোন ক্ষেত্রেই পাওয়া যায় নাই, সেইহেতু এই পরিমাণ তড়িৎকে বলা হয় **একক আধান,** e অথবা ϵ।

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ কুলম্ব} \qquad \ldots \qquad (26.3)$$

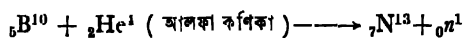
$Ne = F$ (এক ফ্যারাডে বিদ্যুৎ-আধান)

ইলেকট্রনের ভর : ইলেকট্রনের e/m ও e-এর উল্লিখিত মান হইতে উহার ভর m-এর মান পাওয়া যায় 9.10×10^{-28} গ্রাম ; ইহা হাইড্রোজেন পরমাণুর ওজনের মোটামুটিভাবে 1800 ভাগের এক ভাগ। এখন, পূর্ববর্তী অনুচ্ছেদে উল্লেখ করা হইয়াছে যে, ইলেকট্রনের ঋণাত্মক তড়িৎআধান হাইড্রোজেন আয়নের ধনাত্মক তড়িৎআধানের সমান। সুতরাং, **ইলেকট্রন হাইড্রোজেন পরমাণু অপেক্ষা মোটামুটি প্রায় 1800 গুণ হাল্কা, কিন্তু উহার তড়িৎআধান হাইড্রোজেন আয়নের তড়িৎআধানের সমান।**

প্রোটন (Proton) **:** ইলেকট্রন সকল পদার্থের সার্বজনীন সংগঠক কণিকা। কিন্তু যে-কোন পদার্থই সামগ্রিক বিচারে যেহেতু তড়িৎ-প্রশম অতএব সহজেই বুঝা যাইতে পারে যে, পরমাণুর অভ্যন্তরে ঋণাত্মক ইলেকট্রন ছাড়াও অপর কোনরূপ ধনাত্মক কণিকা অবশ্যই উপস্থিত থাকিতে হইবে। বিভিন্ন পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে যে, এইরূপ কণিকা ধনাত্মক তড়িতান্বিত হাইড্রোজেন পরমাণুর সহিত অভিন্ন, কারণ ইহা অপেক্ষা অধিক হাল্কা কোন স্থায়ী ধনাত্মক পদার্থ-কণিকার সাক্ষাৎ অদ্যাবধি পাওয়া যায় নাই ; এইরূপ কণিকার নামকরণ করা হইয়াছে প্রোটন। 1919 খ্রীস্টাব্দে কেন্দ্রীন বিভাজন ঘটিত বিভিন্ন পরীক্ষায় রাদারফোর্ড লক্ষ্য করেন যে, অপেক্ষাকৃত হাল্কা ধরনের কোন কোন মৌলকে α-কণিকা দ্বারা আঘাত করিলে উহা হইতে প্রোটন বিমুক্ত হয় : এই পরীক্ষা হইতে সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত হয় যে, প্রোটন যে-কোন পদার্থের সার্বজনীন সংগঠক কণিকা। সুতরাং, প্রোটনের ভর হাইড্রোজেন পরমাণুর ভরের প্রায় সমান, কিন্তু উহার ধনাত্মক তড়িৎআধান ইলেকট্রনের ঋণাত্মক তড়িৎআধানের সমান।

নিউট্রন (Neutron) **:** 1930 খ্রীস্টাব্দে আবিষ্কৃত হয় যে, বেরিলীয়াম, বোরন ও লিথিয়ামকে α-কণিকা দ্বারা আঘাত করিলে এমন এক ধরণের রশ্মি নির্গত হয় যাহা উচ্চ ভেদশক্তি (Penetrating power) সম্পন্ন। রেডিয়ামের যুগ্ম আবিষ্কর্ত্রী ম্যাদাম কুরীর কন্যা ইরেণে কুরী ও তাহার স্বামী এফ্ কুরীজোলিও (Irene and Frederic Curie-Joliot, 1931), চ্যাড্উইক (Chadwick, 1932) ও অন্যান্য অনেক বিজ্ঞানী এই রশ্মির বিভিন্ন ধর্ম সম্পর্কে বহু পরীক্ষানিরীক্ষা

করেন এবং তাঁহারা লক্ষ্য করেন যে, এই রশ্মির সংগঠক কণিকাগুলির কোন তড়িৎআধান নাই এবং উহাদের ভর হাইড্রোজেন পরমাণুর ভরের সমান। এই ধরণের কণিকার নামকরণ করা হয় নিউট্রন। উপরোক্ত পরীক্ষাটিতে নিউট্রনের উৎপত্তির উৎস হইল নিম্নলিখিত ধরণের কেন্দ্রীন-ঘটিত বিক্রিয়া,

$${}_{5}B^{10} + {}_{2}He^{1} \text{ (আলফা কণিকা)} \longrightarrow {}_{7}N^{13} + {}_{0}n^{1}$$

নিউট্রন আবিষ্কারের পূর্বে সাধারণতঃ মনে করা হইত যে, পরমাণুর কেন্দ্রীন ইলেকট্রন ও প্রোটনের সমবায়ে গঠিত, কিন্তু বহু বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষা হইতে তৎকালেই ক্রমশঃ সুস্পষ্ট আভাস পাওয়া যাইতে থাকে যে, এই ধারণা যথার্থ নহে, এবং নিউট্রন আবিষ্কারের পর এই ধারণা বাতিল করিয়া নূতন ধারণার উৎপত্তি ঘটে যে পরমাণুর কেন্দ্রীন প্রোটন ও নিউট্রন এই দুই প্রকার কণিকার সমবায়ে গঠিত। নিউট্রনের তড়িৎআধান যেহেতু শূন্য, সেই কারণে ইহাকে অনেক সময় শূন্য পারমাণবিক সংখ্যাবিশিষ্ট কোন মৌল বলিয়া গণ্য করা হয়। নিউট্রন উৎপাদনের প্রধান উৎস হইল পারমাণবিক চুল্লী, এবং বহু বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষায় ইহার ব্যবহার অতি ব্যাপক।

পদার্থের সংগঠক কণিকা (Constituents of Matter) : এ পর্যন্ত কেবলমাত্র তিনটি মূল কণিকা, যথা ইলেকট্রন, প্রোটন ও নিউট্রন সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে। কিন্তু ইহা ব্যতীত আরও প্রায় দুই শতাধিক বহু বিভিন্ন মূল কণিকা, যথা পজিট্রন, অ্যান্টিপ্রোটন, অ্যান্টিনিউট্রন, নিউট্রিনো ইত্যাদি আবিষ্কৃত হইয়াছে এবং কেন্দ্রীন বৈজ্ঞানিকদের বিস্ময়, সংশয় ও সমস্যা বৃদ্ধি করিয়া প্রতি-বৎসরই নূতন নূতন মূলকণিকা পরীক্ষাগতভাবে আবিষ্কৃত হইতেছে এবং তত্ত্বীয় বিচারেও প্রতিজ্ঞাত হইতেছে। যাহা হউক, রসায়ন বিজ্ঞানের পক্ষে ইলেকট্রন, প্রোটন ও নিউট্রন এই তিন প্রকার কণিকার ভূমিকাই সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ। উহাদের ভর ও তড়িৎ-আধান নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে।

শ্রেণী (ভর হিসাবে)	ধনাত্মক কণিকা (আধান = $+e$)	প্রশম কণিকা (আধান = 0)	ঋণাত্মক কণিকা (আধান = $-e$)
ভারী (Baryons)	প্রোটন ভর—1.00758	নিউট্রন ভর—1 00897	অ্যান্টিপ্রোটন (সদ্য-আবিষ্কৃত)
মাঝারি ভারী (Mesons)	ধনাত্মক মেসন ভর—0 1	প্রশম মেসন	ঋণাত্মক মেসন ভর—প্রায় 0 1
হাল্কা (Leptons & Anti-leptons)	পজিট্রন ভর—0.0005-8 আয়ুকাল —10^{-8}	নিউট্রিনো ভর—প্রায় 0.0005	ইলেকট্রন ভর—0.C00548
ভরহীন		আলোক কোয়ান্টাম)	

উপরোক্ত আলোচনা হইতে এই ধারণা করা অবশ্য নিতান্তই অসঙ্গত হইবে যে, আমাদের এই পরিচিত পৃথিবী ব্যতীত অপর কোনরূপ পদার্থের অস্তিত্ব সম্ভব নহে। বস্তুতঃ পক্ষে, আমাদের এই পরিচিত জগৎ অসীম, অনন্ত কাল ও দেশের ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র একটি ভগ্নাংশ মাত্র ("The created universe is but a parenthesis in eternity")। অ্যান্টিপ্রোটনের আবিষ্কারের ফলে বিজ্ঞানীদের অনুমান যে অসীম মহাশূন্যের অন্যত্র কোথাও আমাদের পরিচিত পদার্থের বিপরীত ধরণের পদার্থের (anti-matter) অস্তিত্ব থাকিতে পারে যাহার পরমাণুর কেন্দ্রীন ঋণাত্মক তড়িতান্বিত এবং উহার চতুর্দিকে থাকে পজিট্রন। এমন কি, সম্পূর্ণ তারকামণ্ডলীও যদি এইরূপ বিপরীত-পদার্থ দ্বারা তৈয়ারী হইয়া থাকে, তাহা হইলেও আমরা কখনই তাহা জানিতে পারিব না, কারণ উহার বিভিন্ন বাহ্যিক ধর্ম সম্পূর্ণভাবেই সাধারণ পদার্থের অনুরূপ। বস্তুতঃপক্ষে, পৃথিবীগাত্রে অনেক সময় প্রবল বিস্ফোরণসহ যে-সকল উল্কাপাতের ঘটনা ঘটে, যাহা বিশাল গহ্বর সৃষ্টি করে কিন্তু যাহার কোনরূপ কঠিন ধ্বংসাবশেষ খুঁজিয়া পাওয়া যায় না, অনেক বিজ্ঞানীর মতে তাহা বিপরীত-পদার্থ ((anti-matter) দ্বারা গঠিত, কারণ পার্থিব পদার্থের সংস্পর্শে আসিবামাত্র উহা সম্পূর্ণ ধ্বংসপ্রাপ্ত হইয়া শক্তিতে রূপান্তরিত হয়। ইহা ব্যতীত লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, কোন কোন তারকায় অগণিত পারমাণবিক কেন্দ্রীনের পারস্পরিক সংযোজনে অত্যন্ত ভারী পদার্থের উৎপত্তি ঘটে যাহাকে বলা হয় প্লাজ্‌মা (plasma); ইহা সাধারণ পদার্থ অপেক্ষা প্রায় সহস্রগুণেরও অধিক ভারী (এক চামচ পরিমাণ এইরূপ পদার্থের ওজন কয়েক টনেরও বেশী, এমনকি কয়েক লক্ষ টনেরও বেশী হইতে পারে)।

তেজস্ক্রিয়তা (Radioactivity)

সূচনা (Introduction) : 1896 খ্রীষ্টাব্দে বেকোয়েরেল (Becquerel) লক্ষ্য করেন যে, ইউরেনিয়াম ঘটিত বিভিন্ন খনিজ, যথা পিচব্লেণ্ড, ইত্যাদি হইতে অবিচ্ছিন্নভাবে এমন এক প্রকার রশ্মি নির্গত হয় (*i*) যাহা বিভিন্ন পদার্থের অগভীর স্তর ভেদ করিতে সক্ষম, (*ii*) যাহা অন্ধকারে রক্ষিত ফটোগ্রাফীর ফিল্মকে প্রভাবিত করিতে পারে এবং (*iii*) কোন গ্যাসের মধ্য দিয়া চলাচলকালে যাহা গ্যাসটিকে আয়নায়িত করে, অর্থাৎ গ্যাসটিকে তড়িৎপরিবহনক্ষম করিতে পারে। বস্তুতঃপক্ষে, উত্তম প্যাক্ করা অবস্থাতেও কোন ফটোগ্রাফীর ফিল্মকে তেজস্ক্রিয় পদার্থের নিকট আনিলে ফিল্মটি ঝাপসা হইয়া যায়। কোন তেজস্ক্রিয় পদার্থকে তড়িতান্বিত স্বর্ণপত্র-তড়িৎবীক্ষণ যন্ত্রের (Gold leaf electroscope)

নিকটে আনিলে উহার তড়িৎআধান প্রশমিত হয় এবং এই ধরণের বহু সহজ পরীক্ষা দ্বারা তেজস্ক্রিয়তা সনাক্তকরণ করা সম্ভব। কোন পদার্থ হইতে এইরূপ সক্রিয় রশ্মি বিকীরণের ধর্মকে বলা হয় তেজস্ক্রিয়তা। বেকোয়েরেল কর্তৃক ইউরেনিয়ামের তেজস্ক্রিয়তা আবিষ্কারের পর অন্যান্য কয়েকটি মৌলেরও এইরূপ ধর্ম আবিষ্কৃত হয়। ইহাদের মধ্যে বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য 1898 খ্রীষ্টাব্দে কুরী দম্পতি (Marie Curie & Pierre Curie) কর্তৃক পিচব্লেণ্ড আকরিক হইতে তীব্র তেজস্ক্রিয় মৌল রেডিয়াম (এবং পোলোনিয়াম) আবিষ্কার; পিচব্লেণ্ডে রেডিয়ামের পরিমাণ প্রায় এক কোটি ভাগে মাত্র এক ভাগ।

পরবর্তীকালে বিভিন্ন গবেষণার ফলে জানা গিয়াছে যে, এইরূপ সক্রিয় রশ্মি তেজস্ক্রিয় পদার্থসমূহের পরমাণুর কেন্দ্রীন হইতে নির্গত হয়। তেজস্ক্রিয় পরমাণুর কেন্দ্রীন বস্তুতঃপক্ষে অত্যন্ত অস্থায়ী এবং এইরূপ পরমাণু স্বতঃস্ফূর্তভাবে বিয়োজিত হইয়া অন্য কোন ভিন্ন পরমাণুতে রূপান্তরিত হয় এবং এইরূপ বিয়োজন-কালে উল্লিখিত সক্রিয় রশ্মিগুলি বিকীরিত হয় ও প্রচণ্ড শক্তির উদ্ভব ঘটে (প্রায় দশ লক্ষ ইলেকট্রন-ভোল্ট, অর্থাৎ দুই কোটি তিরিশ লক্ষ কিলোক্যালরি পরিমাণ)। তেজস্ক্রিয়তা ধর্ম যে পরমাণুর কেন্দ্রীনের সহিত সম্পর্কিত তাহার প্রমাণ এই যে, উল্লিখিত পরিবর্তনের হার তাপমাত্রা, চাপ, রাসায়নিক সংযোগ ইত্যাদি বিভিন্ন বাহ্যিক পারিপার্শ্বিক অবস্থা দ্বারা কিছুমাত্র প্রভাবিত হয় না।

তেজস্ক্রিয় পদার্থ হইতে নির্গত রশ্মি (Radiation from Radioactive Materials) : বৈদ্যুতিক বা চৌম্বকীয় ক্ষেত্রের প্রভাব লক্ষ্য করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, তেজস্ক্রিয় পদার্থ হইতে নির্গত রশ্মি প্রকৃতপক্ষে একাধিক বিভিন্ন ধরণের রশ্মির সমষ্টি। তেজস্ক্রিয় রশ্মির গতিপথে কোন বৈদ্যুতিক বা চৌম্বকীয় ক্ষেত্র সৃষ্টি করিলে উহা তিন ভাগে বিভক্ত হইয়া যায়; α-রশ্মি নামে অভিহিত এক ধরণের রশ্মির আচরণ হইতে প্রতিপন্ন হয় যে, উহা ধনাত্মক কণিকার সমবায়ে উৎপন্ন; β-রশ্মি নামে আর এক ধরণের রশ্মির আচরণ ঋণাত্মক কণিকার অনুরূপ, এবং γ-রশ্মি নামক তৃতীয় ধরণের রশ্মি বৈদ্যুতিক বা চৌম্বকীয় ক্ষেত্র দ্বারা কোনোরূপ প্রভাবিত হয় না। নিম্নে এই তিন প্রকার রশ্মির বিভিন্ন ধর্ম সম্পর্কে আলোচনা করা হইল।

α-রশ্মি : এই রশ্মির সংগঠক পদার্থ-কণিকাগুলি দুই একক ধনাত্মক তড়িৎ-আধানযুক্ত ও উহাদের পারমাণবিক ভর চার একক। উল্লিখিত তিন প্রকার রশ্মির মধ্যে ইহার ভেদশক্তি সর্বাপেক্ষা কম, কিন্তু পদার্থকে আয়নায়িত করিবার ক্ষমতা সর্বাধিক। বর্ণালীবিশ্লেষণ পদ্ধতি দ্বারা রাদারফোর্ড সুনিশ্চিতভাবে

প্রমাণ করিয়াছেন যে, α-রশ্মি প্রকৃতপক্ষে দুই একক ধনাত্মক তড়িৎ আধানযুক্ত হিলিয়াম পরমাণু এবং এই কারণে ইহাদের অনেক সময় বলা হয় হেলিয়ন। যেহেতু রেডিয়াম, ইউরেনিয়াম, ইত্যাদি কোন কোন মৌল হইতে অবিচ্ছিন্নভাবে α-রশ্মি নির্গত হয়, অতএব আমরা এই অতি চমকপ্রদ ঘটনার সম্মুখীন হই যে, হিলিয়াম মৌলটি অপর কোন ভিন্ন মৌল হইতে উৎপন্ন হইতে পারে।

β-রশ্মি : α-রশ্মি অপেক্ষা এই রশ্মির ভেদশক্তি অনেক বেশী এবং উহার সংগঠক কণিকাগুলি একক ঋণাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত। এই রশ্মি প্রকৃতপক্ষে তেজস্ক্রিয় পদার্থটি হইতে অতি উচ্চ গতিবেগে নির্গত অসংখ্য ইলেকট্রনের ধারাপ্রবাহ মাত্র ; এই ইলেকট্রনগুলির গতিবেগ প্রায় আলোকের গতিবেগের কাছাকাছি পৌঁছায়।

Fig. 119— চৌম্বকীয় ক্ষেত্রে রেডিয়াম হইতে নির্গত রশ্মি-বিভাজন

γ-রশ্মি : এই রশ্মি কোন পদার্থকণিকা দ্বারা গঠিত নহে, ইহা প্রকৃতপক্ষে এক বিশেষ ধরণের তড়িৎ-চৌম্বকীয় রশ্মি মাত্র। এক্স-রশ্মি নলে অত্যন্ত বেশী বিভবপ্রভেদ সৃষ্টি করিলে অত্যুচ্চ ভেদশক্তিসম্পন্ন যে 'কঠিন' এক্স-রশ্মি উৎপন্ন হয়, গামা রশ্মি প্রকৃতপক্ষে তাহার সহিত অভিন্ন।

আলফা রশ্মি প্রকৃতপক্ষে তড়িতান্বিত হিলিয়াম পরমাণু : পরীক্ষামূলক প্রমাণ : 119 নং চিত্রের অনুরূপ যন্ত্রসজ্জা ব্যবহার করিয়া রাদারফোর্ড পরীক্ষামূলকভাবে প্রমাণ করিতে সক্ষম হন যে, α-কণিকা প্রকৃতপক্ষে তড়িতান্বিত হিলিয়াম পরমাণু মাত্র। পাতলা কাঁচ নির্মিত নলটিতে রেডন গ্যাস (পরবর্তী অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য) লওয়া হয় যাহা হইতে α-কণিকা নির্গত হয়। এই কণিকাগুলি যথেষ্ট শক্তিসম্পন্ন হওয়ার দরুণ উহারা পাতলা কাঁচপাত্র ভেদ করিয়া বহিঃস্থ আবরণীটিতে সঞ্চিত হয়। তড়িৎদ্বার দুইটির মধ্যে তড়িৎ-স্ফুরণ ঘটাইয়া প্রাপ্ত বর্ণালীটি বিশ্লেষণ করিয়া দেখা যায় যে, পরীক্ষা আরম্ভ করিবার কিছুক্ষণ পর বহিঃস্থ আবরণীর গ্যাসটি হইতে হিলিয়ামের অনুরূপ বর্ণালী পাওয়া যায়। এই পরীক্ষা হইতে সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত হয় যে, α-কণিকাগুলি প্রকৃতপক্ষে ধনাত্মক তড়িতান্বিত হিলিয়াম পরমাণু ব্যতীত অপর কিছু নহে (এই কণিকাগুলি যে ধনাত্মক তড়িতান্বিত তাহার প্রমাণ পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে, 119 নং চিত্র)।

রেডিয়ামের তেজস্ক্রিয় প্রকৃতি (Nature of Radioactivity of Radium) যে-কোন রেডিয়াম লবণকে স্বল্প চাপে জলে দ্রবীভূত করিলে উহা হইতে একটি গ্যাস নির্গত হয় এই গ্যাসটিকে বলা হয় **রেডন** (Radon) ; ইহা একটি নিষ্ক্রিয় মৌল এবং উহার পারমাণবিক ভর-সংখ্যা হইল 222। এই গ্যাসটিকে পৃথক করিয়া লইলে লক্ষ্য করা যায় যে, রেডিয়াম লবণটির তেজস্ক্রিয়তা বহুলাংশে হ্রাস পায় ; কিন্তু কিছুক্ষণ পর তেজস্ক্রিয়তা পুনরায় বৃদ্ধি পায় এবং আরও কিছু পরিমাণ রেডন গ্যাস উৎপন্ন হয়। ইহা হইতে বুঝা যায় যে, রেডিয়াম ক্রমশঃ রেডন গ্যাসে রূপান্তরিত হয় এবং রেডিয়াম অপেক্ষা অনেক বেশী তেজস্ক্রিয় এই গ্যাসটি রেডিয়ামে আবদ্ধ থাকিবার ফলেই রেডিয়ামকে সাধারণতঃ অত্যন্ত তীব্র তেজস্ক্রিয় বলিয়া মনে হয়। যেহেতু রেডিয়ামের পারমাণবিক ভর সংখ্যা 226 ও রেডনের 222 এবং α-কণিকা প্রকৃত পক্ষে চার একক ভর-সংখ্যা বিশিষ্ট দুই একক ধনাত্মক তড়িৎ আধানযুক্ত হিলিয়াম পরমাণু, অতএব ইহা হইতে একমাত্র এই সিদ্ধান্তই সম্ভব যে, রেডিয়াম অবিচ্ছিন্নভাবে সর্বদাই অপর দুইটি মৌল, রেডন ও হিলিয়ামে বিভাজিত হইতেছে। কোন একটি মৌলের অপর কোন মৌলে রূপান্তরের ইহাই সর্বপ্রথম পরিলক্ষিত উদাহরণ ; এই প্রাকৃতিক স্বতঃস্ফূর্ত রূপান্তর-ক্রিয়াকে কোনভাবেই কিছুমাত্রও নিয়ন্ত্রিত করা সম্ভব নহে।

চিত্র 120—রেডন হইতে হিলিয়াম নির্গমন

রেডিয়াম হইতে উৎপন্ন এই রেডন গ্যাসটি স্বয়ং তেজস্ক্রিয় এবং উহা হইতে α-কণিকা বিমুক্ত হয়। রেডন একাধিক পর্যায়ে বিভাজিত হইয়া অবশেষে লেডে (Lead) পরিণত হয় এবং বিভাজনের প্রত্যেকটি পর্যায়ে এমন কোন মৌল উৎপন্ন হয় যাহা স্বয়ং তেজস্ক্রিয়। এই রূপান্তর-ক্রিয়ার বিভিন্ন পর্যায়গুলি 120 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে ; ইহা হইতে দেখা যায় যে, প্রত্যেকটি মৌলই α-অথবা β-, কণিকা বিমুক্ত করিয়া পরবর্তী মৌলটিতে রূপান্তরিত হয়।

অন্তর্বর্তী পর্যায়ে উৎপন্ন এই পদার্থসমূহ অবশ্যই কোন সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক মৌল ; সাধারণ মৌল হইতে উহাদের একমাত্র পার্থক্য এই যে, উহাদের পরমাণু অস্থায়ী প্রকৃতিবিশিষ্ট হওয়ার দরুণ উহারা α-কণিকা বা β-কণিকা ত্যাগ করিয়া অপর কোন মৌলে রূপান্তরিত হইয়া যায়। Ra A, Ra B, ইত্যাদি বস্তুতঃপক্ষে, বিভিন্ন পরিচিত মৌলের কোন সুনির্দিষ্ট আইসোটোপ মাত্র। (বস্তুতঃ ইহারা রেডিয়ামের আইসোটোপ নহে ; এই নামগুলি নামে রক্ষণশীলতার উদাহরণ। এবং, বর্তমানে এই নামগুলির কেবল ঐতিহাসিক তাৎপর্য ব্যতীত অপর কোনরূপ তাৎপর্য নাই।) ব্যাপক গবেষণার ফলে জানা গিয়াছে যে, এই শ্রেণীটি রেডিয়াম হইতে আরম্ভ হয় নাই, প্রকৃতপক্ষে ইউরেনিয়াম 121 নং চিত্রে প্রদর্শিত একাধিক বিভিন্ন পর্যায় অন্তে রেডিয়ামে রূপান্তরিত হয়। ইহা লক্ষণীয় যে, ইউরেনিয়াম শ্রেণীর অন্তিম পর্যায় হইল Pb^{206}-লেড। ইহার আণবিক ওজন সাধারণ লেড (Pb) হইতে প্রায় $\frac{1}{2}$% কম, যাহা সহজেই সাধারণ রাসায়নিক বিশ্লেষণে ধরা পরা উচিত। তেজস্ক্রিয়তার প্রাথমিক যুগে, যখন আইসোটোপ সম্বন্ধে জ্ঞান খুব পরিষ্কার হয় নাই, এই আবিষ্কার (দুই রকম আণবিক ভরের লেড) বিশেষ চমকপ্রদ ও নূতনত্বপূর্ণ মনে হইয়াছিল।

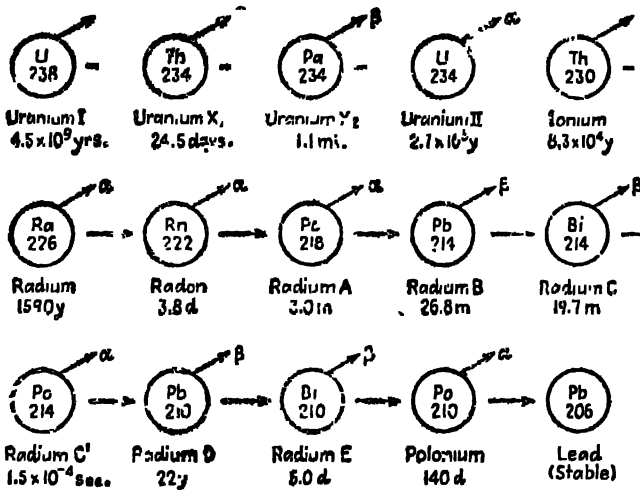



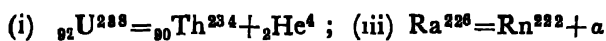
Fig.121—ইউরেনিয়ামের (অর্ধ-আয়ুষ্কাল সহ) তেজস্ক্রিয়তা শ্রেণী

তিনটি প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয় শ্রেণী (The three Natural Radioactive Series) : রেডিয়াম যে শ্রেণীর অন্তর্গত সেই ইউরেনিয়াম শ্রেণী (121 নং চিত্র) ব্যতীত প্রকৃতিতে আরও দুইটি তেজস্ক্রিয় শ্রেণীর অস্তিত্ব লক্ষ্য করা গিয়াছে।

একটিকে বলা হয় **থোরিয়াম শ্রেণী**, যাহার প্রারম্ভে আছে Th^{232} এবং অপরটি **অ্যাক্টিনিয়াম শ্রেণী** নামে পরিচিত, ইহার প্রারম্ভে আছে U^{235} (122 নং চিত্র)। থোরিয়াম শ্রেণীটিকে অনেক সময় 4n শ্রেণী নামে উল্লেখ করা হয়, কারণ এই শ্রেণীর অন্তর্গত প্রত্যেকটি মৌলের পারমাণবিক ভর-সংখ্যা 4-এর পূর্ণ গুণিতক। অনুরূপ কারণে ইউরেনিয়াম ও অ্যাক্টিনিয়াম শ্রেণীদ্বয়কে যথাক্রমে 4n+2 ও 4n+3 শ্রেণী বলা হয়। প্রকৃতিতে 4n+1 শ্রেণীর কোনরূপ অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায় নাই (ইহা অবশ্য কৃত্রিমভাবে উৎপন্ন করা সম্ভব হইয়াছে); ইহার কারণ সম্ভবতঃ এই যে, এই শ্রেণীটির অন্তর্গত সর্বাধিক দীর্ঘস্থায়ী মৌলটির অর্ধ-আয়ুষ্কাল পৃথিবীর ভূতাত্ত্বিক বয়সের তুলনায় কম হইবার ফলে উহা অনেককাল আগেই বিনষ্ট হইয়া গিয়াছে। বস্তুতঃপক্ষে, দীর্ঘকাল পূর্বে পৃথিবীতে অতি অবশ্যই এমন অনেক তেজস্ক্রিয় আইসোটোপের অস্তিত্ব ছিল বর্তমানে যাহারা পৃথিবী হইতে সম্পূর্ণ লোপ পাইয়াছে, কারণ উহাদের অর্ধ-আয়ুষ্কাল অত্যন্ত স্বল্প হইবার ফলে উহারা বহুপূর্বেই ক্ষয়প্রাপ্ত হইয়াছে। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, যে-সকল মৌলকে সাধারণভাবে অ-তেজস্ক্রিয় মনে করা হয় তাহাদের অনেকের মধ্যেই অতি স্বল্প পরিমাণে তেজস্ক্রিয় আইসোটোপের অস্তিত্ব বর্তমান। ইহার অতি সুপরিচিত দৃষ্টান্ত হইল সাধারণ পটাশিয়াম, যাহার মধ্যে মোটামুটি-ভাবে প্রতি 600 পরমাণুতে 1টি পরমাণু তেজস্ক্রিয় $_{19}K^{40}$ আইসোটোপের (অর্ধ-আয়ুষ্কাল 2×10^{8} বৎসর) অস্তিত্ব আছে ; সুতরাং, সাধারণ পটাশিয়াম নিশ্চিতভাবে তেজস্ক্রিয় প্রকৃতিবিশিষ্ট।

তেজস্ক্রিয়তা ও কেন্দ্রীন-ঘটিত রূপান্তর (Radioactivity and Nuclear Transformation) : তেজস্ক্রিয়তা সম্পর্কে এপর্যন্ত যে আলোচনা করা হইয়াছে তাহা হইতে স্পষ্ট বুঝা যায় যে ইহা একপ্রকার কেন্দ্রীন-ঘটিত ধর্ম। বস্তুতঃপক্ষে, তেজস্ক্রিয়তার সংজ্ঞা নিম্নরূপ : যে রূপান্তর-ক্রিয়ার ফলে কোন একটি পরমাণুর কেন্দ্রীন অপর কোন পরমাণুর কেন্দ্রীনে পরিবর্তিত হয় এবং যাহার ফলে প্রচণ্ড শক্তির উদ্ভব ঘটে ও সাধারণতঃ কোন কেন্দ্রীন-কণিকা বিমুক্ত হয়, তাহাকে বলা হয় তেজস্ক্রিয়তা। প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয় পরমাণুর ক্ষেত্রে হেলিয়ন (α-কণিকা), ইলেকট্রন (β-কণিকা) বা ফোটন (γ কণিকা) বিমুক্ত হয়, কিন্তু কৃত্রিম তেজস্ক্রিয় পরমাণুর ক্ষেত্রে ইহা ব্যতীত নিউট্রন, পজিট্রন, ইত্যাদিও নির্গত হইতে পারে। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, তেজস্ক্রিয় পরমাণুর রূপান্তরকালে উহার কেন্দ্রীন হইতে ইলেকট্রন (β-কণিকা) নির্গত হইলেও কেন্দ্রীনে কিন্তু প্রকৃতপক্ষে ইলেকট্রনের কোনরূপ অস্তিত্ব নাই ; কেন্দ্রীনের এক বিশেষ প্রকার

রূপান্তরের ফলেই সেখানে ইলেকট্রনের উৎপত্তি ঘটে। সুতরাং, ইউরেনিয়ামের থোরিয়ামে রূপান্তর (121 নং চিত্রের প্রথম পর্যায়) অথবা রেডিয়ামের রেডনে রূপান্তরকে নিম্নলিখিত রাসায়নিক সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :—

(i) ${}_{92}U^{238}={}_{90}Th^{234}+{}_{2}He^{4}$; (iii) $Ra^{226}=Rn^{222}+\alpha$

উপরোক্ত সমীকরণে ইউরেনিয়ামকে (${}_{92}U^{238}$) বলা হয় জনক-আইসোটোপ এবং থোরিয়ামকে (${}_{90}Th^{234}$) বলা হয় কন্যা-আইসোটোপ।

তেজস্ক্রিয় পরিবর্তনের হার (Rate of Radioactive Change): সকল তেজস্ক্রিয় মৌলের তেজস্ক্রিয় পরিবর্তন-হার সাধারণতঃ এক-আণবিক সূত্র (৪৫০ পৃষ্ঠা) মানিয়া চলে, অর্থাৎ কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে মোট পরমাণু-সংখ্যার কোন সুনির্দিষ্ট ভগ্নাংশ বিয়োজিত হইয়া α- বা β-কণিকা বিযুক্ত করে।

ইহা বীজগাণিতিক পদ্ধতিতে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$-\frac{dN}{dt}=\lambda N \quad \text{অর্থাৎ,} \quad N_t=N_0e^{-\lambda t} \quad \ldots \quad \ldots \quad (26\cdot4)$$

এই সমীকরণে N_0 হইল প্রাথমিক অবস্থায় মোট তেজস্ক্রিয় পরমাণু-সংখ্যা এবং N বা N_t হইল t সময় পর ঐ মৌলটির অবশিষ্ট তেজস্ক্রিয় পরমাণু-সংখ্যা ; λ হইল একটি ধ্রুবক যাহাকে বলা হয় **বিয়োজন-ধ্রুবক** (Disintegration Constant) এবং ইহার অন্যোন্যককে বলা হয় **গড় আয়ুষ্কাল** (Average Life Period)। কোন মৌলের তেজস্ক্রিয় রূপান্তরের হারকে উহার অর্ধ-আয়ুষ্কাল হিসাবে প্রকাশ করা অপেক্ষাকৃত অধিক সুবিধাজনক। কোন নির্দিষ্ট তেজস্ক্রিয় মৌলের যে-কোন প্রাথমিক ওজন-পরিমাণের অর্ধাংশ বিয়োজিত হইতে যে সময় প্রয়োজন তাহাকে মৌলটির অর্ধ-আয়ুষ্কাল (half-life period) বলা হয়। রেডিয়ামের অর্ধ-আয়ুষ্কাল প্রায় 1590 বৎসর ; কোন কোন মৌলের অর্ধ-আয়ুষ্কাল কয়েক লক্ষ বৎসরও হইতে পারে, আবার কোন কোন মৌলের ক্ষেত্রে উহার মান এক সেকেণ্ডের অতি নগণ্য ভগ্নাংশ এমন দৃষ্টান্তও আছে।

তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থা (Radioactive Equilibrium): পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কোন তেজস্ক্রিয় মৌল অপর যে মৌলে রূপান্তরিত হয়, প্রায়শঃই লক্ষ্য করা যায় যে, তাহা নিজেই তেজস্ক্রিয় এবং ইহার ফলে উহা আবার 26.4 নং সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত হারে অপর কোন মৌলে রূপান্তরিত হইয়া যায়। এইভাবে পর্যায়ক্রমে একাধিক তেজস্ক্রিয় মৌলের উৎপত্তি ঘটে যাহাকে বলা হয় তেজস্ক্রিয় শ্রেণী। এইরূপ পারস্পরিক তেজস্ক্রিয় রূপান্তর-ক্রিয়া যদি যথেষ্ট দীর্ঘকাল যাবৎ অব্যাহত থাকে, তাহা হইলে অবশেষে এমন একটি সাম্যাবস্থার

উদ্ভব ঘটে যখন শ্রেণীটির অন্তর্ভুক্ত যে-কোন মৌল উহার পূর্ববর্তী মৌল হইতে যে হারে উৎপন্ন হয় উহা নিজে সেই একই হারে পরবর্তী মৌলটিতে রূপান্তরিত হইয়া যায়। এই অবস্থাকে বলা হয় তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থা। এই অবস্থাকে গাণিতিক পদ্ধতিতে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে:

$$\frac{dN_1}{dt}=\frac{dN_2}{dt}=\ldots$$

∴ 26.4 নং সমীকরণ অনুসারে, তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে—

$$(\lambda_1 N_1=\lambda_2 N_2=\lambda_3 N_3\ldots \text{ইত্যাদি})$$

অন্যভাবে বলা যায়, তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থায় বিভিন্ন তেজস্ক্রিয় মৌলের পরিমাণ উহাদের নিজ-নিজ বিয়োজন-ধ্রুবকের ব্যস্তানুপাতিক, অথবা উহাদের গড় আয়ুষ্কালের সমানুপাতিক।

পৃথিবীর বয়স (Age of the Earth): যেহেতু ইউরেনিয়ামের অর্ধ-আয়ুষ্কাল প্রায় 4 বিলিয়ন বৎসর (4×10^9 বৎসর) এবং উহা বাহ্যিক অবস্থার উপর বিন্দুমাত্রও নির্ভরশীল নহে, এবং যেহেতু এই শ্রেণীর অন্তিম মৌলটি হইল লেড (Pb^{206}) (121 নং চিত্র দ্রষ্টব্য), অতএব কোন ইউরেনিয়াম আকরিকে ইউরেনিয়াম ও লেডের (Pb^{206}) পারস্পরিক অনুপাত নির্ণয় করিলে ঐ আকরিকটির বয়স, অর্থাৎ পরোক্ষভাবে পৃথিবীর বয়স সম্পর্কে একটি মোটামুটি ধারণা পাওয়া যাইতে পারে। এই কারণে এই ধরণের আকরিকগুলিকে ভূতাত্ত্বিক ঘড়ি (Geological Clock) হিসাবে গণ্য করা হয়, কারণ উহারা পৃথিবীর উৎপত্তি কাল নির্দেশ করিতে সক্ষম। এই ধরণের বহু পরীক্ষা নিরীক্ষার ফলে জানা গিয়াছে যে, প্রায় 2 হইতে 5 বিলিয়ন বৎসর পূর্বে ($2-5\times10^9$ বৎসর) পৃথিবীর উৎপত্তি ঘটিয়াছিল।

পর্যায়সারণীতে তেজস্ক্রিয় মৌলসমূহের স্থান (Position of Radio-elements in the Periodic Table): 122 নং চিত্র হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, দ্বিতীয় শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত রেডিয়াম মৌলটি হইতে একটি α-কণিকা বিমুক্ত হইয়া উহা রেডন নামক একটি নিষ্ক্রিয় গ্যাসে পরিণত হয়, যাহা শূন্য শ্রেণীর (Gr. 0) অন্তর্ভুক্ত: অর্থাৎ কোন মৌল হইতে একটি α-কণিকা নির্গত হইবার ফলে পর্যায়-সারণীতে উহার অবস্থান দুই ঘর পশ্চাতে সরিয়া যায়। অনুরূপভাবে লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, কোন মৌল হইতে একটি β-কণিকা বিমুক্ত হইবার ফলে পর্যায়সারণীতে নূতন মৌলটির অবস্থান এক ঘর সম্মুখে অগ্রসর হয়। ইহাই তেজস্ক্রিয় বর্ণান্তর

সূত্রের (Radioactive Displacement Law, Soddy) মূল প্রতিপাদ্য বিষয়-বস্তু। এই সূত্র অনুযায়ী, কোন তেজস্ক্রিয় পরমাণু হইতে একটি α-কণিকা বা একটি β-কণিকা নিষ্ক্রান্ত হইলে উৎপন্ন পরমাণুটি পর্যায়সারণীতে যথাক্রমে দুই ঘর পশ্চাতে বা এক ঘর সম্মুখে অগ্রসর হয়। প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয় শ্রেণী তিনটির ক্ষেত্রে ইহা 122 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। পর্যায়সারণীতে কোন মৌলের অবস্থান উহার পরমাণুকেন্দ্রীনের তড়িৎআধানের উপর নির্ভরশীল এবং যে-কোন মৌলের ধনাত্মক

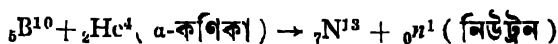
Fig. 122—তেজস্ক্রিয় বর্গান্তর সূত্র

তড়িৎআধান পর্যায়সারণীতে উহার পূর্ববর্তী মৌল অপেক্ষা এক একক বেশী, ইহা ধরিয়া লইলে বর্গান্তর সূত্রটির অতি সহজেই ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে।

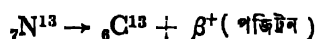
উপরোক্ত আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, কোন মৌল হইতে যদি পর্যায়ক্রমিকভাবে একটি α-কণিকা ও দুইটি β-কণিকা নিষ্ক্রান্ত হয়, তাহা হইলে উহা পুনরায় স্বস্থানে ফিরিয়া আসিবে কিন্তু উহার ভর-সংখ্যা চার একক হ্রাস পাইবে।

সুতরাং, এই মৌল দুইটির ভরের পার্থক্য থাকিলেও উহাদের রাসায়নিক ধর্ম পরস্পর সম্পূর্ণ অনুরূপ হইবে ; ইহাদের বলা হয় আইসোটোপ (পৃঃ ৫৮৭ দ্রষ্টব্য)।

আবিষ্ট তেজস্ক্রিয়তা। কেন্দ্রীনে আঘাতজনিত বিক্রিয়া। (Induced Radioactivity. Nuclear Bombardment) : 1932 খ্রীষ্টাব্দে এফ, জোলিও কুরী ও আইরিন কুরী লক্ষ্য করেন যে বোরনকে দ্রুতগতি α-কণিকা দ্বারা আঘাত করিলে অতি চমকপ্রদ ফলাফল ঘটে। এইরূপ আঘাতের ফলে একপ্রকার কেন্দ্রীন ঘটিত বিক্রিয়ার উৎপত্তি ঘটে এবং 13 পারমাণবিক ভর-সংখ্যাবিশিষ্ট নাইট্রোজেনের একটি আইসোটোপ উৎপন্ন হয় ও নিউট্রন বিমুক্ত হয়। বিক্রিয়াটিকে সাংকেতিক-ভাবে ${}_5B^{10}(\alpha, n){}_7N^{13}$ অথবা আরও বিশদরূপে—

$${}_5B^{10} + {}_2He^4 (\alpha\text{-কণিকা}) \rightarrow {}_7N^{13} + {}_0n^1 (\text{নিউট্রন})$$

সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা হইতে পারে। মৌল বা কণিকাসমূহের সংকেতের নিচের বাম পার্শ্বস্থিত সংখ্যা উহার পারমাণবিক সংখ্যা এবং উপরে দক্ষিণ পার্শ্বস্থিত সংখ্যা উহার পারমাণবিক ভর-সংখ্যা নির্দেশ করে। (লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, তড়িৎ-আধানের সমতা ও ভরের সমতা হেতু সমীকরণটির উভয় পার্শ্বে এই জাতীয় সংখ্যাগুলির মোট যোগফল সমান হইয়া থাকে।)

এই ফলাফল বহু বিভিন্ন কারণে অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ। প্রথমতঃ, নিউট্রন সর্বপ্রথম এইভাবে আবিষ্কৃত হয় (৫৫৫ পৃষ্ঠা)। দ্বিতীয়তঃ, ইতিপূর্বে যদিও বিভিন্ন মৌলের পারস্পরিক রূপান্তরের আরও কয়েকটি উদাহরণ লক্ষ্য করা গিয়াছিল (সপ্তবিংশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য), কিন্তু এই পরীক্ষাটিই সর্বপ্রথম সুনিশ্চিতভাবে প্রতিপন্ন করে যে, **মৌলসমূহের পারস্পরিক রূপান্তরক্রিয়াকে** বাস্তবায়িত করা সম্ভব। তৃতীয়তঃ, এবং সম্ভবতঃ সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ বিষয় এই যে, এই পরীক্ষাটি হইতেই সর্বপ্রথম বুঝা যায় যে, এই ধরণের কেন্দ্রীন-ঘটিত বিক্রিয়ার ফলে সাধারণ মৌলসমূহের এমন কিছু কিছু আইসোটোপ উৎপন্ন করা সম্ভব যাহারা স্বয়ং তেজস্ক্রিয় প্রকৃতিবিশিষ্ট। আলোচ্য ক্ষেত্রে নাইট্রোজেনের যে আইসোটোপটি উৎপন্ন হয়, অর্থাৎ ${}_7N^{13}$, তাহা নিজেই তেজস্ক্রিয় এবং উহার অর্ধ-আয়ুষ্কাল প্রায় 10 মিনিট এবং উহা ক্ষণস্থায়ী পজিট্রন বিমুক্ত করিয়া 13 পারমাণবিক ভর সংখ্যাবিশিষ্ট কার্বন আইসোটোপে পরিণত হয়।

$${}_7N^{13} \rightarrow {}_6C^{13} + \beta^+ (\text{পজিট্রন})$$

কোন সাধারণ মৌলের তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ উৎপাদনের ইহাই সর্বপ্রথম উদাহরণ। এই ধরণের তেজস্ক্রিয়তাকে বলা হয় 'আবিষ্ট তেজস্ক্রিয়তা' এবং

এইভাবে উৎপন্ন তেজস্ক্রিয় মৌলটিকে বলা হয় তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ ; "কৃত্রিম" তেজস্ক্রিয়তা' (Artificial radioactivity) শব্দটি ইদানীং প্রায় অপ্রচলিত।

এই আবিষ্কারের পর নিউট্রন ($_0n^1$), প্রোটন ($_1p^1$), ডয়টেরন ($_1d^2$), α-কণিকা ($_2He^4$), ইত্যাদি বহু বিভিন্ন ধরণের আঘাতকারী কণিকার ব্যবহারে উপযুক্ত ধরণের কেন্দ্রীন-ঘটিত বিক্রিয়া ঘটাইয়া সর্বাধিক হাল্‌কা ট্রিটিয়াম (অর্থাৎ, 3 ভরবিশিষ্ট হাইড্রোজেন আইসোটোপ, $_1H^3$) হইতে সর্বাপেক্ষা ভারী ইউরেনিয়ামোত্তর মৌল-সমূহ পর্যন্ত অদ্যাবধি প্রায় সহস্রাধিক কৃত্রিম তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ প্রস্তুত করা সম্ভব হইয়াছে। সাধারণ মৌলকে বিভিন্ন ধরণের কণিকা দ্বারা আঘাত করিয়া কৃত্রিম তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ প্রস্তুতির কয়েকটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ নিম্নে তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে।

প্রস্তুত পদ্ধতি (কেন্দ্রীন ও আঘাতকারী কণিকা)	উৎপন্ন তেজস্ক্রিয় মৌল	বিকীরণ ধর্ম	অর্ধ-আয়ুষ্কাল
$_1D^2 + _1d^2$ (ডয়টেরন)	$_1H^3$ (ট্রাইটিয়াম)	β (ইলেকট্রন)	12 বৎসর
$_6C^{13} + _1d^2$	$_6C^{14}$	β	5700 বৎসর
$_5B^{11} + _2He^4$	,,	β	,, বৎসর
$_6C^{12} + _1p^{31}$	$_7N^{13}$	β^+ (পজিট্রন)	9.9 মিনিট
$_{11}Na^{23} + _1d^2$	$_{11}Na^{24}$	β	14 8 ঘণ্টা
$_{15}P^{31} + _0n^1$ (নিউট্রন)	$_{15}P^{32}$	β	14 3 দিন
$_{35}Br^{79} + 0n^1$	$_{35}Br^{80}$	β	18 মিনিট
$_{79}Au^{197} + _0n^1$	$_{79}Au^{198}$	β	2 7 দিন

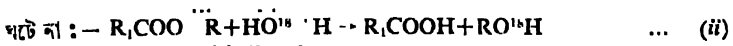
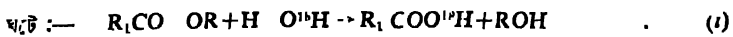
তেজস্ক্রিয় আইসোটোপের ব্যবহার : (Application of Radio-isotopes) : কোন মৌলের তেজস্ক্রিয় আইসোটোপের রাসায়নিক ধর্ম অ-তেজস্ক্রিয় মৌলটির রাসায়নিক ধর্মের প্রায় সর্বাংশে অনুরূপ ; কিন্তু তেজস্ক্রিয় পরমাণুগুলি নিজেরাই নিজেদের অস্তিত্ব নির্দেশে সক্ষম, কারণ গাইগার গণক (Geiger counter) বা তেজস্ক্রিয়তা সনাক্তকারী যে-কোন যন্ত্রে উহাদের অতি স্বল্প পরিমাণ উপস্থিতিও অতি সহজেই ধরা পড়ে। এই ধরণের যন্ত্রের সনাক্তকরণ ক্ষমতা সাধারণ যে-কোন বৈশ্লেষিক পদ্ধতি অপেক্ষা বহুগুণ বেশী ; এমন কি, কোন কোন ক্ষেত্রে একটিমাত্র পরমাণুর অস্তিত্বও এইভাবে সনাক্ত করা সম্ভব। সুতরাং, কোন ভৌত-রাসায়নিক বা জীব-রাসায়নিক প্রক্রিয়ার কোন নির্দিষ্ট মৌলের কি রূপ পরিবর্তন ঘটে তাহা তেজস্ক্রিয় মৌল ব্যবহার করিয়া অতি সহজেই নির্ধারণ করা যাইতে পারে। এই পদ্ধতিতে ঐ নির্দিষ্ট মৌলটির কোন তেজস্ক্রিয় আইসোটোপযুক্ত কোন চিহ্নিত (labelled) যৌগ ব্যবহার করা হয় এবং তেজস্ক্রিয়তা সনাক্তকারী

যন্ত্রের সাহায্যে 'চিহ্নিত' পরমাণুটির গতিপথ অনুসরণ করা হয়। এই ধরণের পদ্ধতিকে এই কারণে অনুসরণ পদ্ধতি (Tracer Technique) বলা হয়। যে ক্ষেত্রে উপযুক্ত তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ পাওয়া যায় না, সেই ক্ষেত্রে কোন উপযুক্ত অ-তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ দ্বারা অণুটিকে চিহ্নিত করা হয় (যথা, হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে ডয়টেরিয়াম, অক্সিজেনের ক্ষেত্রে O^{18} ইত্যাদি), এবং অনুসরণের উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা হয় ভর স্পেক্‌ট্রোগ্রাফ। নিম্নে অনুসরণ পদ্ধতির কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ দৃষ্টান্ত সম্পর্কে আলোচনা করা হইল।

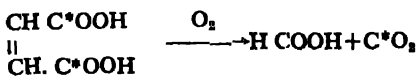
(1) **রাসায়নিক বিশ্লেষণ :** এই ধরণের অন্যতম পদ্ধতিতে পরীক্ষণীয় নমুনাটিকে নিউট্রন দ্বারা বিকীরিত করা হয় (Neutron activation) এবং ইহার ফলে যে তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ উৎপন্ন হইবে আশা করা হয় তাহা সনাক্ত করিয়া উহার তেজস্ক্রিয়তার পরিমাপ করা হয়। এই পদ্ধতিতে 10^{-8} গ্রাম অপেক্ষাও কম পরিমাণ অনেক মৌলের পরিমাপ সম্ভব।

(2) **বিক্রিয়ার আভ্যন্তরীণ স্বরূপ :** (i) একটি উদাহরণ আলোচনা করিলে বিষয়টি সহজেই বুঝা যাইতে পারে। ধরা যাক, আমরা জানিতে চাই, এস্টারের আর্দ্র-বিশ্লেষণকালে (i) C–O বন্ধন বা (ii) O–R বন্ধনের কোন্‌টি বিভাজিত হয়। এই উদ্দেশ্যে চিহ্নিত অক্সিজেন (ধরা যাক, O^{18}) যুক্ত H_2O ব্যবহার করিয়া লক্ষ্য করিতে হইবে যে এই 'চিহ্নিত' অক্সিজেন অ্যাসিড বা অ্যালকোহল কোন অংশে পাওয়া যায়। পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে 'চিহ্নিত' অক্সিজেন সাধারণতঃ অ্যাসিড অংশে আসে [সমীঃ (i)] ; ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে এস্টারের আর্দ্র-বিশ্লেষণকালে C–O বন্ধনটির বিভাজন ঘটে ; O—R বন্ধনটি নহে।

$$\text{ঘটে :—}\quad R_1CO \;\; OR + H \;\; O^{18}H \rightarrow R_1COO^{18}H + ROH \qquad (i)$$

$$\text{ঘটে না :—}\quad R_1COO \;\; R + HO^{18} \;\; H \rightarrow R_1COOH + RO^{18}H \qquad \ldots (ii)$$

অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, এস্টার অণুটির বিভাজন সাধারণতঃ অ্যাসাইল অক্সিজেন বন্ধনে (acyl-oxygen bond) ঘটে, অ্যালকিল-অক্সিজেন বন্ধনে নহে (আলোক-সংশ্লেষণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অনুসরণ পদ্ধতির প্রয়োগের জন্য ৪২৭ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

(ii) ফিউমারিক অ্যাসিডের ফর্মিক অ্যাসিডে জারণক্রিয়ার আভ্যন্তরীণ কলাকৌশলও তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ ব্যবহার দ্বারা নির্ধারণ করা যায়। ফিউমারিক অ্যাসিডের কার্বোনিল জোটের কার্বনে চিহ্নিত C* পরমাণু (কার্বনের একটি কৃত্রিম তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ) ব্যবহার করিয়া দেখা গিয়াছে যে, জারণক্রিয়ায় যে ফর্মিক অ্যাসিড উৎপন্ন হয়, তাহা অ-তেজস্ক্রিয়।

$$\begin{matrix} CH\,C^*OOH \\ \| \\ CH.\,C^*OOH \end{matrix} \xrightarrow{O_2} H\,COOH + C^*O_2$$

ইহা হইতে সুনিশ্চিতভাবে প্রতিপন্ন হয় যে ফর্মিক অ্যাসিডের উৎপত্তি ঘটে মেথেলিন কার্বন পরমাণু হইতে, COOH জোট হইতে নহে।

(3) **স্বল্প দ্রাব্যতা ও বাষ্পচাপ :** যেহেতু অতি স্বল্প পরিমাণ তেজস্ক্রিয় যৌগও সহজেই পরিমাপ করা সম্ভব, অতএব তেজস্ক্রিয় আইসোটোপযুক্ত কোন স্বল্প দ্রবণীয় পদার্থের নমুনা লইয়া পরীক্ষা করিলে উহার স্বল্প দ্রাব্যতা সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে। এইভাবে তেজস্ক্রিয় লেডযুক্ত লেড ক্রোমেটের নমুনা ব্যবহার করিয়া উহার জলে দ্রাব্যতা, এবং ট্রিটিয়াম-যুক্ত জল ব্যবহার করিয়া জলের হাইড্রোকার্বনে দ্রাব্যতা নির্ণয় করা হইয়াছে।

(4) **আইসোটোপ লঘুকরণ পদ্ধতি (Isotope Dilution Technique) :** একটি উদাহরণ আলোচনা করিলে বিষয়টি সহজে বুঝা যাইতে পারে। ধরা যাক, দেহাভ্যন্তরের রক্তের মোট আয়তন নির্ধারণ করিতে হইবে। যদি কোন তেজস্ক্রিয় দ্রবণের সামান্য পরিমাণ দেহে প্রবেশ করানো হয় এবং কিছু সময় পর কোন নির্দিষ্ট আয়তন রক্তের তেজস্ক্রিয়তা পরিমাপ করা হয়, তাহা হইলে দেহে প্রবিষ্ট মোট তেজস্ক্রিয়তা ও প্রতি সি.সি. রক্তের তেজস্ক্রিয়তার অনুপাত হইতে দেহের রক্তের মোট আয়তন সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে।

(5) **দৈর্ঘ্যের ও সময়ের প্রামাণ্য পরিমাপ :** Krypton-86 (^{86}Kr)-এর বর্ণালীর কোন একটি বিশিষ্ট রেখার ($2p_{10}$ → $5d_5$) ভ্যাকুয়ামে পারমাণিক তরঙ্গদৈর্ঘ্যের 1 650, 763 73 গুণককে SI এককে এক মিটারের (1 m) সংজ্ঞা দেওয়া হইয়াছে।

সেকেণ্ডকেও SI-এককে Cesium-133 পরমাণুর বর্ণালীর সহিত সম্পর্কিত করা হইয়াছে।

(6) **তেজস্ক্রিয় কার্বনের সাহায্যে পদার্থের বয়স নির্ধারণ (Radiocarbon Dating) :** সম্প্রতি বিজ্ঞানী লিবি (Libby) কোন কাষ্ঠখণ্ডের নমুনায় সাধারণ কার্বন পরমাণু C^{12} ও তেজস্ক্রিয় কার্বন পরমাণু C^{14}-এর অনুপাত পরিমাপ করিয়া নমুনাটির বয়স নির্ধারণের একটি পদ্ধতি উদ্ভাবন করেন ; এই গবেষণার ফলে তিনি সম্প্রতি নোবেল পুরস্কার লাভ করেন।

(7) **বিবিধ প্রয়োগ :** পদার্থবিজ্ঞান, রসায়ন, জীববিদ্যা ও চিকিৎসাশাস্ত্রে বহু বিভিন্ন উদ্দেশ্যে তেজস্ক্রিয় অনুসরণকারী পদার্থের ব্যবহার উত্তরোত্তর বৃদ্ধি পাইতেছে, যথা বিভিন্ন ধাতু ও আয়নের স্বয়ং-ব্যাপন ধ্রুবকের (self-diffusion constant) মান নির্ণয়, বিভিন্ন প্রাণিদেহে N P C. ইত্যাদির আত্মসাৎকরণের অন্তর্নিহিত স্বরূপ নির্ধারণ, বিভিন্ন ধাতুর ঘর্ষণজনিত ক্ষয়-প্রাপ্তি সম্পর্কে বিবিধ গবেষণায়, ইত্যাদিতে। অধুনা কোন কোন রোগের চিকিৎসাতেও তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ ব্যবহারে যথেষ্ট সুফল পাওয়া গিয়াছে, যথা রক্তের লিউকেমিয়াতে তেজস্ক্রিয় ফসফরাসের (P^{32}) ব্যবহার, থাইরয়েড গ্রন্থিঘটিত রোগে তেজস্ক্রিয় আয়োডিনের (I^{131}) ব্যবহার, ক্যান্সারের চিকিৎসায় রেডিয়াম, রেডন ইত্যাদি হইতে প্রাপ্ত বিকীরণ ব্যবহার, ইত্যাদি।

প্রশ্নমালা

1. পরমাণুর সংগঠক মূল কণিকাসমূহের অন্ততঃ দুইটির নাম উল্লেখ কর এবং উহাদের আবিষ্কারের ইতিহাস ও বিভিন্ন ধর্ম আলোচনা কর।

2. মিলিকান ইলেকট্রনের তড়িৎআধান ও ভরের অনুপাত কিভাবে নির্ণয় করেন তাহা বর্ণনা কর। এই মানের সহিত হাইড্রোজেন আয়নের উক্ত অনু-

পাতের মানের সম্পর্ক কিরূপ ? এই পরিমাণ তড়িৎকে একক তড়িৎআধান বলা হয় কেন ?

3. তেজস্ক্রিয়তা বলিতে কি বুঝায় ? কোন খনিজ পদার্থ তেজস্ক্রিয় কিনা তাহা সহজ পরীক্ষা দ্বারা কিরূপে নির্ণয় করিবে ?

4. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(i) X-রশ্মি, (ii) তেজস্ক্রিয় বিভাজনের অর্ধ-আয়ুষ্কাল, (iii) তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থা, (iv) তেজস্ক্রিয় আকরিকে লেডের পারমাণবিক ওজন, (v) অনুসরণ পদ্ধতি ও (vi) তেজস্ক্রিয় বর্গান্তর সূত্র।

5. কৃত্রিম তেজস্ক্রিয়তা সম্পর্কে আলোচনা কর। আবিষ্ট তেজস্ক্রিয়তার কয়েকটি উদাহরণ দাও এবং রাসায়নিক বিক্রিয়ার আভ্যন্তরীণ কলাকৌশল নির্ধারণে উহার প্রয়োগপদ্ধতি সম্পর্কে আলোচনা কর।

6. প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয়তা প্রায় অধিকাংশ ক্ষেত্রেই অপেক্ষাকৃত ভারী মৌল-সমূহের মধ্যে সীমাবদ্ধ কেন ? অপেক্ষাকৃত হালকা মৌলসমূহের ক্ষেত্রে তেজস্ক্রিয়-প্রকৃতির অস্তিত্বের দুই একটি উদাহরণ দাও।

সপ্তবিংশ অধ্যায়

পরমাণুর নিউক্লিয়ার মডেল

(Nuclear Model of the Atom)

ডাল্টনীয় পরমাণুবাদের ক্রমবিবর্তন : গত শতাব্দীর শেষে ইলেকট্রন ও প্রোটন আবিষ্কারের পরবর্তী যুগে, বিশেষতঃ তেজস্ক্রিয় পদার্থ আবিষ্কারের পরিপ্রেক্ষিতে, বৈজ্ঞানিকগণ ডাল্টনীয় তত্ত্বের অণুর অবিভাজ্যতা সম্বন্ধীয় ধারণার অপ্রতুলতা সম্বন্ধে নিশ্চিত হইলেন এবং অণুর গঠন সম্বন্ধে নানাপ্রকার পরীক্ষা নিরীক্ষা ও তাত্ত্বিক বিচারে প্রবৃত্ত হইলেন। এই ব্যাপারে দুইটি পরীক্ষা অত্যন্ত অর্থপূর্ণ ও ফলপ্রসূ হইয়াছিল ; যথা—

(১) **পাতলা স্বর্ণপাতের মধ্য দিয়া আল্ফা-কণার বিক্ষেপণ**—রাদারফোর্ডের তত্ত্বীয় আভাসে প্রণোদিত হইয়া তাঁহার ছাত্রদ্বয় গাইগার ও মার্সডেন (Geiger & Marsden) এই পরীক্ষাটি পরিচালনা করেন।

(২) **মোলের এক্স্-রে বর্ণালী**—এই যুগান্তকারী পরীক্ষাটি চব্বিশ বৎসরের অসামান্য প্রতিভাবান যুবক মোস্‌লে (Moseley)—যিনি ইহার অল্প পরেই প্রথম মহাযুদ্ধের বলি হন---1913 সালে পরিচালনা করেন এবং নিউক্লিয়াসের আধান পরিমাপের একটি নিশ্চিত পথ নির্দেশ করেন। ইহা খুবই সময়োপযোগী হইয়াছিল কারণ এই সময় রাদারফোর্ডের নিউক্লিয়ার পরমাণুর নবজাত ধারণা অনিশ্চিত পদক্ষেপে অগ্রসর হইতেছিল।

আমরা এই পরীক্ষাদুইটি সম্বন্ধে পরে আলোচনা করিব। এই সকল পরীক্ষা চলাকালীন তত্ত্বীয় স্তরে দ্রুত পটপরিবর্তন হইতে থাকে। উপরোক্ত আল্ফা-কণার বিচ্ছুরণ পরীক্ষার ভিত্তিতে **রাদারফোর্ড অণুর নিউক্লিয়ার মডেল** প্রস্তাব করেন (1911)। এই নিউক্লিয়ার মডেল পূর্বতন টম্‌সনের পুডিং-এর মধ্যে কিস্‌মিস্ (Plum in a plum pudding) মডেলের স্থানাধিকার করে (পুডিংটি হইল পরমাণুর ঋণাত্মক (নেগেটিভ) আধান এবং কিস্‌মিস্‌গুলি হইল তাহার ধনাত্মক (পজিটিভ) আধান)। কিন্তু রাদারফোর্ডের নিউক্লিয়ার মডেল একটি আঙ্গিক ছবি মাত্র ; সুতরাং ইহা নূতন পথের দিশারী হইলেও ইহার ক্ষমতা খুবই সীমিত ছিল। দুই বৎসরের মধ্যে (1913) এক যুগান্তকারী

আলোড়ন আনেন তরুণ ওলন্দাজ (Dutch) বৈজ্ঞানিক নীল্‌স্ বোহ্‌র (Niels Bohr)। তিনি প্লাঙ্ক(Planck)-এর কোয়ান্টামবাদ হাইড্রোজেন অণুর উপর প্রয়োগ করেন এবং অতি সহজে একটি সমীকরণ প্রাপ্ত হন, যে সমীকরণ হাইড্রোজেনের জ্ঞাত সম্পূর্ণ আলোকবর্ণালী নির্ভুলভাবে নির্ধারণ করে এবং অজ্ঞাত বর্ণালী সম্বন্ধে সার্থক ভবিষ্যদ্বাণী করে। ইহার পরবর্তী এক দশক ধরিয়া **বোহ্‌র-এর আণবিক ছবির ও তত্ত্বের** অনেকপ্রকার উন্নতি পরিকল্পিত হয় কিন্তু চিন্তাধারার ক্ষেত্রে মৌলিক পরিবর্তনের আভাস আনেন ফরাসী বৈজ্ঞানিক **দ্য ব্রগ্‌লি** (De Broglie, 1924) তাঁহার **কণাবাদ ও ঢেউ তত্ত্বের একাত্মকরণ** দ্বারা। দ্য ব্রগ্‌লি একটি অতি সহজ অথচ যুগান্তকারী তত্ত্ব প্রস্তাব করিলেন যে, প্রত্যেক কণার সহিত একটি ঢেউ অঙ্গাঙ্গীভাবে জড়িত, প্রকৃত প্রস্তাবে কণা ও ঢেউ অভিন্ন, এবং ভরবেগ (momentum) p-এর সহিত একটি তরঙ্গ দৈর্ঘ্য λ জড়িত যাহাদের সম্পর্ক হইল—

$$\text{De Broglie relation}: \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \ldots \quad \ldots \quad (27.1)$$

কয়েক বৎসরের মধ্যে দ্য ব্রগলির তত্ত্বীয় ধারণা ইলেকট্রন প্রবাহের (জড় পদার্থ) বিচ্ছুরণ (Diffraction)-এর (যাহা কেবল ঢেউতে সম্ভব) পরীক্ষামূলক আবিষ্কার দ্বারা প্রমাণিত হইল। পারমাণবিক ও পরা-পারমাণবিক ক্ষেত্রে ঢেউ-এর গুরুত্ব অনুধাবন করিয়া জার্মান বিজ্ঞানীদ্বয় হাইসেনবার্গ (Heisenberg) এবং শ্রয়ডিংগার (Schrodinger) ইহাকে নীতিগতভাবে সুসংবদ্ধ করেন। এই প্রয়োগই হইল **wave mechanics বা quantum mechanics** যাহা দ্বারা পারমাণবিক ক্ষেত্রে সুসংহতভাবে জ্ঞানলাভ সম্ভব হইয়াছে। অগ্রগতির পথে সহায়ক হইয়াছিল আরও কয়েকটি সুগভীর তত্ত্ব যাহাদের গুরুত্ব ক্ষুদ্রাতিম পারমাণবিক কণা, যথা ইলেকট্রন, ফোটোন, অণু, পরমাণু, ইত্যাদির ক্ষেত্রে ব্যাপক ও দুর্বার অথচ সাধারণ অভিজ্ঞতাময় জগতে বিশেষ সম্ভাবনাময় নয়। এই তত্ত্বাবলীর মধ্যে বিশেষ উল্লেখযোগ্য হইল হাইসেনবার্গের **অনিশ্চয়তা তত্ত্ব** (Uncertainty Principle) এবং পাউলির **পরাবর্জন নীতি** (Pauli's exclusion principle)। তরঙ্গ বলবিদ্যার ন্যায় এইসকল তত্ত্বও অতি উচ্চস্তরের গণিতভিত্তিক এবং তত্ত্বীয় ভৌতশাস্ত্রের (Theoretical Physics) অন্তর্গত। কিন্তু সৌভাগ্যক্রমে রাসায়নিক বিচার বিবেচনার জন্য কোয়ান্টাম গতিতত্ত্বগত সূক্ষ্ম গাণিতিক বিচারে না যাইয়াও ইহার বর্ণনামূলক অনেকপ্রকার সফল প্রয়োগ করা যায়। পরবর্তী আলোচনাদিতে আমরা এই বর্ণনাভিত্তিক পন্থাই অনুসরণ করিব।

পদার্থের সহিত সংঘর্ষে α-কণিকা বিক্ষেপণ (Scattering of α-particles by Matter) : পাতলা ধাতব পাতের মধ্য দিয়া α-কণিকার নির্গমন সংক্রান্ত পরীক্ষা (1911) হইতে পরমাণুর আভ্যন্তরীণ গঠনের একটি সুস্পষ্ট চিত্র রাদারফোর্ড সর্বপ্রথম অনুধাবন করিলেন। এই পরীক্ষায় দেখা যায় যে, পাতলা ধাতব পাতকে α-কণিকা দ্বারা আঘাত করিলে অধিকাংশ α-কণিকাই প্রায় অবিচ্যুতভাবে পাতটির মধ্য দিয়া বহির্গত হয়, কেবলমাত্র অতি সামান্য-সংখ্যক α-কণিকা আপন গতিপথ হইতে অতি প্রবলভাবে বিচ্যুত হয়। ইহা 123 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে; এই চিত্রে কালো বিন্দুগুলি হইল ইলেকট্রন এবং সাদা বৃত্তটি হইল পরমাণুর কেন্দ্রীন (ইহা অবশ্য প্রকৃতপক্ষে অনেক ক্ষুদ্রাকৃতি)। A ও C α-কণিকা-দুইটির ক্ষেত্রে অতি সামান্য বিচ্যুতি ঘটে, কিন্তু B কণিকাটি কেন্দ্রীনের সহিত প্রায় সরাসরি সংঘর্ষের ফলে নিজ গতিপথ হইতে অতিমাত্রায় বিচ্যুত হয়। 0.004 মি.মি. বেধবিশিষ্ট গোল্ড পাত লইয়া পরীক্ষা করিয়া দেখা গিয়াছে যে, মোটামুটিভাবে প্রায় 20,000-এর মধ্যে একটি α-কণিকা 90° বা আরও বেশী কোণ পরিমাণ বিচ্যুত হয়।

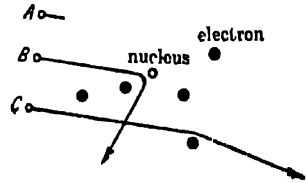



Fig. 123—পরমাণুর নিকট পাতের মধ্য দিয়া α-কণিকার গমনপথ (কালো বিন্দুগুলি ইলেকট্রন ও বৃত্তটি কেন্দ্রীন, স্কেল অনুযায়ী নহে)।

তৎকালে বিজ্ঞানীদের ধারণা ছিল যে, পরমাণুর ধনাত্মক তড়িৎআধান সম্ভবতঃ পরমাণুর সমগ্র অভ্যন্তরভাগ ব্যাপিয়া থাকে; কিন্তু এই ধারণার ভিত্তিতে α-কণিকার এই প্রকার বিক্ষেপণ ব্যাখ্যা করা এতই অসম্ভব যে রাদারফোর্ডের ভাষায় বলিতে হয় : ".. as if you fired a 15-inch shell at a tissue paper and it came back and hit you." এই পরীক্ষা হইতে রাদারফোর্ড এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন যে, পরমাণুর কেন্দ্রস্থলে অতি ক্ষুদ্রায়তন ধনাত্মক তড়িৎ-আধানযুক্ত একটি কেন্দ্রীনের উপস্থিতি ব্যতীত পরমাণুর অবশিষ্ট সমগ্র অভ্যন্তরভাগ সম্পূর্ণ ফাঁকা এবং এই কারণেই দ্রুতগতি α-কণিকা (বা β-কণিকা) পরমাণুর মধ্য দিয়া প্রায় সম্পূর্ণ অবাধে বাহির হইয়া যায়। রাদারফোর্ড কেন্দ্রীনের তড়িৎ-আধানের একটি মোটামুটি পরিমাপ স্থির করিতেও সক্ষম হন। বিভিন্ন পরীক্ষা-নিরীক্ষার ভিত্তিতে শেষপর্যন্ত দেখা যায় যে, পরমাণু কেন্দ্রীনের তড়িৎআধান পর্যায়সারণীতে ঐ পরমাণুটির ক্রমিক সংখ্যার সমান। এই ক্রমিক সংখ্যাকে পরবর্তীকালে **পারমাণবিক সংখ্যা** (Atomic Number) নামে অভিহিত করা হয়।

মৌলের এক্স-রশ্মি বর্ণালী (X-ray Spectra of Elements) : 1913 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী মোসলে (Moseley) বিভিন্ন মৌলের এক্স-রশ্মি বর্ণালীসংক্রান্ত বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষা দ্বারা পারমাণবিক সংখ্যার গুরুত্ব সর্বপ্রথম স্পষ্টভাবে প্রতিপন্ন করিতে সক্ষম হন। কোন নির্দিষ্ট মৌল দ্বারা তৈয়ারী অ্যান্টিক্যাথোডকে ক্যাথোডরশ্মি দ্বারা আঘাত করিলে যে এক্স-রশ্মি নির্গত হয় তাহার বর্ণালীতে মৌলটির বৈশিষ্ট্যসূচক সুনির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট $K\alpha$, $K\beta$......$L\alpha$, $L\beta$ ইত্যাদি, একাধিক বিভিন্ন রেখা লক্ষ্য করা যায়। মোসলে বহু বিভিন্ন মৌলের এক্স-রশ্মি

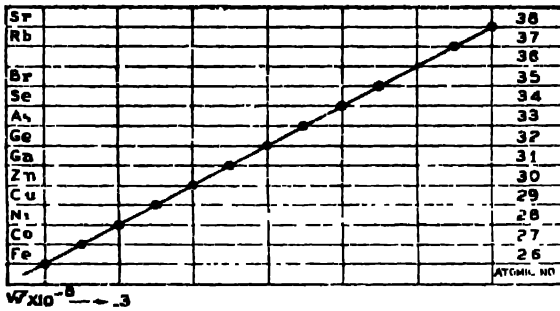



Fig 124—এক্স-রশ্মির $K\alpha$-রেখা সম্পর্কিত মোসলের ছক।

বর্ণালীর কয়েকটি বিশেষ বিশেষ রেখার তরঙ্গদৈর্ঘ্য পরিমাপ করেন এবং তিনি লক্ষ্য করেন যে, কোন নির্দিষ্ট রেখা, ধরা যাক, $K\alpha$ রেখার কম্পাঙ্কের বর্গমূলকে মৌলের পারমাণবিক সংখ্যার সহিত বিন্দুপাত করিলে সরলরৈখিক রেখচিত্র পাওয়া যায় (Fig. 124) কিন্তু উহাকে পারমাণবিক ওজনের সহিত বিন্দুপাত করিলে যে রেখা উৎপন্ন হয় তাহা অনির্দিষ্ট খাপছাড়া ধরণের। মোসলে পরীক্ষালব্ধ ফলাফল নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করেন :

মোসলে সমীকরণ : $\sqrt{\nu} = aZ - \beta$ .. .. (27.2)

এই সমীকরণে ν হইল কোন নির্দিষ্ট রেখার কম্পাঙ্ক, Z মৌলটির পারমাণবিক সংখ্যা এবং a ও β দুইটি ধ্রুবক। সুতরাং, কোন অজ্ঞাত মৌলের এক্স-রশ্মি বর্ণালীর বিশিষ্ট রেখার তরঙ্গদৈর্ঘ্য নির্ণয় করিলে উপরোক্ত সমীকরণের সাহায্যে মৌলটির পারমাণবিক সংখ্যা জানা যাইতে পারে।

অপেক্ষাকৃত হালকা ধরণের কয়েকটি মৌলের ক্ষেত্রে পারমাণবিক সংখ্যার সহিত $K\alpha$ রেখার কম্পাঙ্কের বর্গমূলের সরলরৈখিক রেখচিত্র 124 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। এইরূপ ফলাফলের ভিত্তিতে মোসলে এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন যে, "পরমাণুর অবশ্যই এমন কোন মূলগত ধর্ম আছে যাহা পর্যায়ক্রমিক বিভিন্ন

পরমাণুর ক্ষেত্রে নিয়মিত ভাবে বৃদ্ধি পায়। ইহা পরমাণুকেন্দ্রীনের তড়িৎআধান ব্যতীত অন্য কিছু হইতে পারে না।" কোন মৌলের পারমাণবিক সংখ্যা যে উহার পরমাণুকেন্দ্রীনের তড়িৎ-আধানের সহিত অভিন্ন, মোসলে এইভাবে তাহা প্রতিপন্ন করেন।

মোস্‌লে পরীক্ষা ও পর্যায়সারণী: মোসলের এই পরীক্ষা হইতে স্পষ্টতঃ বুঝা যায় যে, কোন মৌলের যে মূলগত বৈশিষ্ট্য দ্বারা উহার অন্যান্য সকল ধর্ম স্থিরীকৃত হয়, তাহা মৌলটির পারমাণবিক ওজন নহে, পরন্তু পারমাণবিক সংখ্যা, যাহা মৌলটির পরমাণুকেন্দ্রীনের তড়িৎআধানের সমান; এবং মোসলে পরীক্ষা দ্বারা অতি সহজেই কোন মৌলের পারমাণবিক সংখ্যা নির্ণয় করা সম্ভব। পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, একই মৌলের বিভিন্ন আইসোটোপের পারমাণবিক ওজন বিভিন্ন হইলেও উহাদের পারমাণবিক সংখ্যা অভিন্ন এবং অনুরূপভাবে, মোসলে পরীক্ষা দ্বারাই সর্বপ্রথম সুস্পষ্টভাবে প্রতিপন্ন করা গিয়াছে যে, বিরল মৃত্তিকা শ্রেণীর পরস্পর-অনুরূপ মৌলগুলি সুনির্দিষ্ট পারমাণবিক সংখ্যাবিশিষ্ট পৃথক পৃথক সুনির্দিষ্ট মৌল, এবং এই ধরণের মৌলের মোট সংখ্যাও নির্ণয় করা সম্ভব হইয়াছে।

পরমাণু ও কেন্দ্রীনের আকার (Size of the Atom and the Nucleus): শিক্ষার্থিগণের পক্ষে পরমাণু ও পরমাণুকেন্দ্রীনের আকার সম্পর্কে একটি সুস্পষ্ট ধারণা থাকা বিশেষভাবে প্রয়োজন। পরমাণুর ব্যাস সাধারণতঃ 2 হইতে 5Å (অ্যাঙস্ট্রম) ($1\ \text{Å} = 10^{-10}\text{m} = 10^{-8}$ সে. মি.)। কেন্দ্রীনের ব্যাস ইহার মোটা-মুটিভাবে প্রায় দশ সহস্র ভাগের এক ভাগ মাত্র (10^{-4}) এবং দৃশ্য আলোকের তরঙ্গদৈর্ঘ্য পরমাণুর ব্যাস অপেক্ষা মোটামুটিভাবে প্রায় এক সহস্র গুণ অধিক।

একটি রূপকের সাহায্য লইলে উপরোক্ত তথ্যাদি হৃদয়ঙ্গম করা অপেক্ষাকৃত সহজ হইবে। যদি কোন পরমাণুর ব্যাসকে একটি ফুটবল খেলার মাঠের দৈর্ঘ্যের সমান রূপে কল্পনা করা হয়, তাহা হইলে পরমাণুটির কেন্দ্রীনের প্রস্থচ্ছেদ মোটা-মুটিভাবে একটি অতি ক্ষুদ্র ফলের ন্যায় হইবে। এই পরিবর্তিত এককে প্রকাশ করিলে দৃশ্য আলোকের তরঙ্গদৈর্ঘ্য, যাহা প্রকৃতপক্ষে কয়েক শত মিলিমাইক্রন ($m\mu$) মাত্র, তাহাকে কয়েক শত মাইল দীর্ঘ বলিয়া মনে হইবে।

উপরোক্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে পরমাণুকেন্দ্রীনের আপেক্ষিক আয়তন ও ঘনত্ব গণনা করিলে অতি বিস্ময়কর কয়েকটি তথ্য উদ্‌ঘাটিত হইবে। পরমাণুর তুলনায় কেন্দ্রীনের ব্যাস যেহেতু মোটামুটিভাবে প্রায় দশ সহস্র ভাগের এক ভাগ মাত্র, অর্থাৎ 10^{-4} গুণ, অতএব উহার আয়তন হইবে পরমাণুর আয়তনের প্রায় 10^{-12} গুণ। অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, কেন্দ্রীনের আয়তন পরমাণুর আয়তনের প্রায় 10^{-12} গুণ, অর্থাৎ এক লক্ষ কোটি ভাগের এক ভাগ মাত্র; সুতরাং,

পরমাণুর অভ্যন্তরভাগ সম্পূর্ণ ফাঁকা বলিয়া মনে করা যাইতে পারে এবং এই কারণে ইহাকে অনেক সময় সৌরমণ্ডলীর সহিত তুলনা করা হইয়া থাকে। কোন পরমাণুর কেন্দ্রীন যদি একটি ক্ষুদ্র-ফলের আকারের ন্যায় হয়, তাহা হইলে পরমাণুটির আকার হইবে বৃহদাকার প্রাসাদের ন্যায়, সমগ্র আয়তনের তুলনায় কেন্দ্রীনের আয়তন যে কত ক্ষুদ্র তাহা ইহা হইতে সহজেই উপলব্ধি করা যাইতে পারে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, পরমাণুকেন্দ্রীন ইলেকট্রন অপেক্ষাও ক্ষুদ্র।

পরমাণুর সমগ্র ভর যেহেতু উহার কেন্দ্রীনে নিবদ্ধ, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, পরমাণুর তুলনায় কেন্দ্রীন প্রায় 10^{12} গুণ বেশী ভারী, ইহাকে আমাদের পরিচিত সাধারণ এককে রূপান্তরিত করিলে আমরা পাই কেন্দ্রীনের ঘনত্ব প্রায় 10^{11} গ্রাম/সি.সি. অর্থাৎ প্রতি সি.সি. আয়তনের ওজন প্রায় কয়েক মিলিয়ন টন। আপাতদৃষ্টিতে ইহা অতি বিস্ময়কর বলিয়া মনে হইলেও উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, কোন কোন তারকা, যথা সিরিয়াস (Sirius) অত্যধিক তাপমাত্রা হেতু অধিকাংশ পরমাণু হইতে ইলেকট্রন বিচ্যুত হইবার ফলে প্লাজমা অবস্থা প্রাপ্ত হয় এবং ইহার ফলে উহার গড় ঘনত্ব প্রতি ঘন ইঞ্চিতে এক টনেরও অধিক (৫৮০ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। নবাবিষ্কৃত রেডিও তারকাগুলি (Pulsar) ইহা অপেক্ষা এক মিলিয়ন-গুণ ভারী।

রাদারফোর্ড কল্পিত পরমাণুর কেন্দ্রীন ঘটিত মডেল (Rutherford's Nuclear Atom Model) : পদার্থ কর্তৃক α-রশ্মি বিক্ষেপণ সংক্রান্ত রাদারফোর্ড ও তাঁহার সহযোগীদের পরীক্ষা হইতে স্পষ্টতঃ বুঝা যায় যে, পরমাণুর কেন্দ্রে ধনাত্মক তড়িৎ আধানযুক্ত একটি কেন্দ্রীনের উপস্থিতি ব্যতীত পরমাণুর সমগ্র অভ্যন্তরভাগ সম্পূর্ণ ফাঁকা। এই পরীক্ষার ভিত্তিতে রাদারফোর্ড 1911 খ্রীষ্টাব্দে এই মতবাদ প্রকাশ করেন যে, যে-কোন পরমাণু দুইটি অংশের সমবায়ে গঠিত—পরমাণুর মোট আয়তনের অতি নগণ্য ভগ্নাংশ অধিকার করিয়া আছে অতি ক্ষুদ্রাকৃতি কিন্তু অত্যন্ত ভারী ধনাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত একটি কেন্দ্রীন, এবং কেন্দ্রীন বহিঃস্থ অংশে আছে এমন সংখ্যক ইলেকট্রন যাহার ফলে পরমাণুটি সামগ্রিকভাবে তড়িৎ-প্রশম হইয়া থাকে।

Fig 125—লর্ড রাদারফোর্ড (1871-1937)

তৎকালে বিজ্ঞানীদের ধারণা ছিল যে পরমাণু-কেন্দ্রীন ইলেকট্রন ও প্রোটনের সমবায়ে গঠিত। কিন্তু পরবর্তীকালে নিউট্রন আবিষ্কারের পর বিভিন্ন তাত্ত্বিক ও পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে ক্রমে ক্রমে স্পষ্টভাবে বুঝা যাইতে থাকে যে কেন্দ্রীনে ইলেকট্রনের কোনরূপ অস্তিত্ব নাই ; কেন্দ্রীনে ইলেকট্রনের অস্তিত্বের বিপক্ষে অতি সহজ যুক্তি এই যে, ইলেকট্রনের আয়তন কেন্দ্রীনের আয়তন অপেক্ষা অনেক বেশী। অবশ্য, আপাত দৃষ্টিতে ইহা নিতান্ত বিস্ময়কর বলিয়া মনে হইতে পারে যে, কেন্দ্রীনে ইলেকট্রনের কোনরূপ অস্তিত্ব না থাকিলেও কেন্দ্রীন হইতে ইলেকট্রন বিমুক্ত হইতে পারে (β-রশ্মি), অথবা উহা ইলেকট্রন শোষণ করিতেও পারে (K-গ্রহণ : K- Capture)। সুতরাং, রাদারফোর্ডের ধারণা অনুসারে পরমাণুর আভ্যন্তরীণ গঠন নিম্নরূপ :

পরমাণু কেন্দ্রীন : (i) পরমাণুর কেন্দ্রীন ধনাত্মক তড়িৎযুক্ত এবং উহা প্রোটন ও নিউট্রনের সমবায়ে গঠিত।

(ii) কোন পরমাণুর কেন্দ্রীনে প্রোটনের সংখ্যা উহার পারমাণবিক সংখ্যার সমান, অর্থাৎ কেন্দ্রীনের ধনাত্মক তড়িৎআধান পারমাণবিক সংখ্যা Z-এর সমান।

(iii কেন্দ্রীনে প্রোটন ও নিউট্রনের মোট সংখ্যা পারমাণবিক ভর-সংখ্যা, A-এর সমান, অর্থাৎ $A = N + Z$

কেন্দ্রীন বহিঃস্থ অংশ : (i) যে কোন পরমাণুর কেন্দ্রীন-বহিঃস্থ অংশে কিছু সংখ্যক ইলেকট্রন থাকে।

(ii) এই ইলেকট্রন সংখ্যা কেন্দ্রীনের ধনাত্মক তড়িৎআধান (Z), অর্থাৎ প্রোটন সংখ্যার সমান।

সুতরাং, $N = A - Z$; ইলেকট্রন সংখ্যা $= Z$ ... ... (27.3)

যেখানে $N =$ নিউট্রন সংখ্যা ; $A =$ পারমাণবিক ভর সংখ্যা ; এবং $Z =$ পারমাণবিক সংখ্যা।

কয়েকটি মৌলের ক্ষেত্রে পরমাণুর এইরূপ আভ্যন্তরীণ গঠন নিম্নলিখিত তালিকায় ও 126 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে।

মৌল	সংকেত	পারমাণবিক সংখ্যা Z	পারমাণবিক ওজন ও ভর সংখ্যা (A)	কেন্দ্রীনস্থ প্রোটনের সংখ্যা, Z	কেন্দ্রীনস্থ নিউট্রনের সংখ্যা, N = A − Z	কেন্দ্রীন-বহিঃস্থ ইলেকট্রনের সংখ্যা, Z
হাইড্রোজেন	$_1H$	1	1 008(1)	1	0	1
হিলিয়াম	$_2He$	2	4 003(4)	2	2	2
লিথিয়ম	$_3Li$	3	6,941(7)	3	4	3
কার্বন	$_6C$	6	12 011(12)	6	6	6
নাইট্রোজেন	$_7N$	7	14 007(14)	7	7	7
অক্সিজেন	$_8O$	8	15 999(16)	8	8	8
ক্লোরিন	$_{17}Cl^{35}$	17	35 00(35)	17	18	17
,,	$_{17}Cl^{37}$	17	37.00(37)	17	20	17

Fig. 126—পর্যায়সারণীয় প্রথম পর্যায়ের পরমাণুর গঠন।

হাইড্রোজেন পরমাণুর বোহ্‌র মডেল (Bohr Model of the Hydrogen Atom) : তরুণ বিজ্ঞানী বোহ্‌র রাদারফোর্ড মডেলের অনুরূপ মডেলের ভিত্তিতে হাইড্রোজেন পরমাণুর বর্ণালী গণনা করিতে অসামান্য সফলতা অর্জন করিয়াছিলেন। তাহার গণনা পদ্ধতি বেশ সহজ ও সরল। এই পরমাণুটিতে একটি ইলেকট্রন একটি প্রোটনের চতুর্দিকে সুনির্দিষ্ট কক্ষপথে আবর্তন করে (Fig. 127)। ক্লাসিকাল তড়িৎ-চৌম্বকীয় তত্ত্ব অনুসারে ইহা অসম্ভব, কারণ এইরূপ আবর্তন ইলেকট্রনটির উপর ত্বরণ (acceleration)-এর

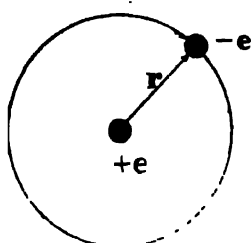



Fig. 127—হাইড্রোজেন পরমাণুর বোহ্‌র (Bohr) মডেল

অস্তিত্ব ভিন্ন সম্ভব নয় এবং এই প্রকার ত্বরণ (acceleration) থাকিলেই ইলেকট্রনটি তড়িৎ-চৌম্বকীয় শক্তি বিকীরণ করিবে। ইহার ফলে ইলেকট্রনটি কুণ্ডলীয় (spiral) পথে ঘুরিবে ও শেষ পর্যন্ত যথেষ্ট শক্তি বিকীরণ করিয়া কেন্দ্রীনে আপতিত হইবে। বোহ্‌র এই ক্লাসিকাল তত্ত্ব গ্রাহ্যের মধ্যে আনিলেন না। তিনি অনুমান করিলেন যে, এমন অনেক কক্ষপথ আছে যে কক্ষপথে আবর্তনকালে ইলেকট্রন শক্তি বিকীরণ করে না। এইরূপ কক্ষপথের নাম স্থায়ী কক্ষপথ (Stationary Orbit)। কেবলমাত্র সেই সকল কক্ষপথই স্থায়ী যাহাদের কৌণিক ভরবেগ (angular momentum) প্লাঙ্ক-এর কোয়ান্টাম সূত্র মানিয়া চলে, অর্থাৎ যে-সকল কক্ষপথে আবর্তণকালে ইলেকট্রনের কৌণিক ভরবেগ $h/2\pi$-এর কোন পূর্ণ গুণিতক হইবে (h = প্লাঙ্কের ধ্রুবক)।

অর্থাৎ, স্থায়িত্বের কোয়ান্টাম সূত্র : $mvr = n\dfrac{h}{2\pi}$ .. (27.4)

এই সমীকরণে mvr হইল ক্লাসিকাল গতিবিদ্যা অনুসারে ঘূর্ণায়মান বস্তুর কৌণিক ভরবেগ (m = ভর, v = বেগ, r = ব্যাসার্দ্ধ এবং n = পূর্ণসংখ্যা)। অবশ্যই ঘূর্ণায়মান বস্তু মাত্রেই নিম্নলিখিত সর্ত পূরণ করিবে :—

অভিকেন্দ্রিক বল (Centripetal force) = অপকেন্দ্রিক বল (Centrifugal force)

$\therefore$ কুলম্বিক আকর্ষণ, $\dfrac{e^2}{r^2}$ = যান্ত্রিক বল, $\dfrac{mv^2}{r}$ ... ... (27.5)

উপরের সমীকরণ দুইটি হইতে v অপনয়ন করিলে পাওয়া যায় :—

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \quad \text{.. . (27.6}$$

কেন্দ্রীনের সর্বাপেক্ষা নিকটতম স্থায়ী কক্ষপথের ব্যাসার্দ্ধ (r_0) উপরোক্ত সমীকরণে $n = 1$ বসাইয়া পাওয়া যায় —

$$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0.529\text{Å}$$

r_0-এর এই মান গ্যাসের গতিতত্ত্ব হইতে প্রাপ্ত মানের খুবই কাছাকাছি।

কোন নির্দিষ্ট স্থায়ী কক্ষপথে আবর্তনশীল ইলেকট্রনের শক্তিকে বলা হয় ঐ কক্ষপথের শক্তি স্তর (Energy Level)। পরমাণু হইতে শক্তি বিকীরণ কেবল তখনই সম্ভব যখন ইলেকট্রন কোন উচ্চতর শক্তি স্তর E_2 হইতে কোন নিম্নতর শক্তিস্তর E_1-এ নামিয়া আসে, এবং এই বিকীরিত শক্তির কম্পাঙ্ক আইনস্টাইন সমীকরণ দ্বারা স্থিরীকৃত হয় ; $E_2 - E_1 = h\nu$ (৪৮৭ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। সুতরাং

প্রত্যেক শক্তিস্তরের শক্তি গণনা করা দরকার। শক্তি দুই প্রকার, স্থিতীয় (Potential) শক্তি, E_p ও গতীয় (Kinetic) শক্তি, E_k।

$$\therefore \quad E = E_k + E_p$$

(27.5) নং সমীকরণ হইতে v^2-এর মান ব্যবহার করিলে, $E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}e^2/r$ এবং কুলম্বীয় সূত্র হইতে E_p-এর মান, $E_p = -e^2/r$ পাওয়া যায়।

$$\therefore \quad E = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{1}{n^2}\frac{2\pi^2me^4}{h^2}$$

সুতরাং হাইড্রোজেন বর্ণালীর কম্পাঙ্ক, ν নীচের সমীকরণ হইতে পাওয়া যাইবে—

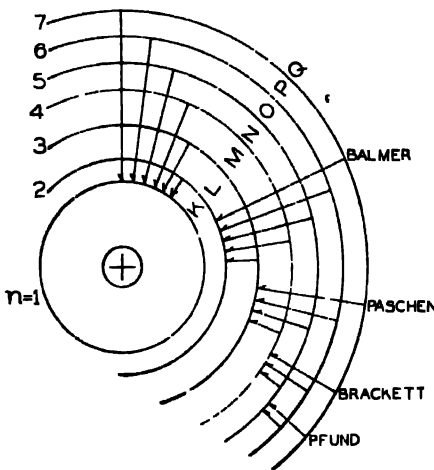
$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{2\pi^2me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) = R\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) \quad (27.7)$$

হাইড্রোজেন বর্ণালীর দুইটি পর্যায় তখন জ্ঞাত ছিল (Balmer Series এবং Lyman Series)। 27.7 সমীকরণে $n_2 = 1$ এবং $n_1 = 2, 3, 4, \ldots\ldots$ ইত্যাদি বসাইলে Lyman Series পাওয়া যায় এবং $n_2 = 2$ এবং $n_1 = 3, 4, 5$ ইত্যাদি বসাইয়া Balmer Series পাওয়া যায়। সর্বাপেক্ষা, অভূতপূর্ব এবং আশাতীত সাফল্য হইয়াছিল রাইডবার্গ ধ্রুবকের (Rydberg Constant) তত্ত্বীয় গণনা। বোহ্‌রের 27.7 নং সমীকরণ অনুসারে—

Fig. 158—হাইড্রোজেন বর্ণালীর বিবিধ পর্যায় (Series)-এর উৎপত্তি

$$\text{Rydberg Constant, } R = \frac{2\pi^2me^4}{h^3} \quad \cdots \quad (27.8)$$

এই সমীকরণে m, e ও h-এর জ্ঞাত মান বসাইয়া R-এর মান পাওয়া যায় 109, 737 cm^{-1} এবং পরীক্ষালব্ধ মান হইল 109,677,.581 cm^{-1}। তত্ত্বীয় গণনার সহিত পরীক্ষালব্ধ মানের এই প্রকার আশাতীত সঙ্গতির ফলে বোহ্‌রের তত্ত্ব এক যুগান্তকারী অগ্রগতি বলিয়া স্বীকৃতি লাভ করিয়াছিল।

পরবর্তীকালে রাদারফোর্ড-বোহ্‌র মডেলের পরিবর্ধন (Later Extension of the Rutherford-Bohr Model)**:** হাইড্রোজেন বর্ণালীর বিভিন্ন বৈশিষ্ট্য ব্যাখ্যায় বোহ্‌র তত্ত্বের উল্লেখযোগ্য সাফল্য সত্বেও পরবর্তীকালে এই তত্ত্বের কিছু কিছু গুরুত্বপূর্ণ পরিবর্ধনের প্রয়োজন অনুভূত হয়। সামারফেল্ড গোলাকার কক্ষপথের পরিবর্তে বৃত্তাভাষ কক্ষপথ (elliptical orbits) এবং একটি কোয়ান্টাম সংখ্যার বদলে দুইটি কোয়ান্টাম সংখ্যা (n এবং k) প্রবর্তন করেন এবং অন্যান্য কয়েকটি গাণিতিক উন্নতির পথ দেখান। কিন্তু তাহা সত্বেও সাফল্য খুবই সীমিত থাকে এবং ইহাদের প্রসারিত করিয়া সর্বব্যাপী প্রয়োগের সম্ভাবনা খুঁজিয়া পাওয়া যায় নাই। এই পুরাতন কোয়ান্টাম তত্ত্বের একটি মূলগত ত্রুটি হইল এই যে, ইহা একটি দ্বিমাত্রিক মডেল এবং তাহার ফলে ইহা পরমাণুর জ্যামিতিক বৈশিষ্ট্য ব্যাখ্যা করিতে অসমর্থ। উপরন্তু এই তত্ত্বের মধ্যে কোয়ান্টাম সংখ্যার প্রবর্তন কোন নীতিগত সম্ভাব্যতা দ্বারা সৃষ্ট হয় নাই। এই সমস্ত ত্রুটি অপসারণ করিতে সমর্থ হন শ্রয়ডিংগার এবং হাইসেনবার্গ কোয়ান্টাম বলবিদ্যা ও তরঙ্গ বলবিদ্যা (quantun mechanics and wave mechanics) প্রয়োগ করিয়া। এই তত্ত্বের বর্ণনামূলক দিক আমরা আলোচনা করিব।

ইলেকট্রন ও তরঙ্গ তত্ত্ব: ইলেকট্রনকে বর্তমানে কোন সুনির্দিষ্ট কক্ষপথে আবর্তনশীল একটি কণিকামাত্র রূপে গণ্য করা হয় না; ইহাকে কখনও কণিকা রূপে, কখনও বা পরমাণুর সমগ্র অভ্যন্তরভাগব্যাপী কোন তরঙ্গ রূপে গণ্য করা হয়। ইলেকট্রনের কণিকা-তরঙ্গের এইরূপ দ্বৈত প্রকৃতি গাণিতিক পদ্ধতির সাহায্যে সহজেই প্রকাশ করা যাইতে পারে, কিন্তু গণিতের সহায়তা ব্যতীত ইহা শুধু মাত্র ভাষা দ্বারা প্রকাশ করা অত্যন্ত সুকঠিন। যাহাই হউক, রসায়ন বিজ্ঞানের বিচারে ইলেকট্রনকে সাধারণভাবে কেন্দ্রীনের চতুষ্পার্শে ব্যাপ্ত ঋণাত্মক তড়িৎ-মেঘ-রূপে কল্পনা করা যাইতে পারে। এই ইলেকট্রন-মেঘের ঋণাত্মক তড়িৎ পরমাণুর অভ্যন্তরে সকল স্থানে সমভাবে বিস্তৃত নহে; কেন্দ্রীন হইতে যে যে দূরত্বে উহার মান সর্বাধিক (অর্থাৎ, ইলেকট্রন-মেঘের তড়িৎআধান-ঘনত্ব যে যে দূরত্বে সর্বাধিক হইবার সম্ভাব্যতা সবচেয়ে বেশী) তাহা বোহ্‌র তত্ত্বের 'স্থায়ী' কক্ষপথগুলির ব্যাসার্ধের সহিত এক ও অভিন্ন। পরমাণুকে কোয়ান্টাম বলবিদ্যার ভিত্তিতে ব্যাখ্যা করিলে হাইসেনবার্গ অনিশ্চয়তা নীতি (Heisenberg s Uncertainty Principle) অনুসারে ইলেকট্রনের সুনির্দিষ্ট অবস্থান সম্পর্কে অনিশ্চয়তার উদ্ভব ঘটে, এবং ইলেকট্রনকে কেন্দ্রীনের চতুষ্পার্শে ব্যাপ্ত ঋণাত্মক তড়িৎ-মেঘ রূপে কল্পনা করা ইহারই অবশ্যম্ভাবী পরিণতি।

এই ধারণা অনুযায়ী, হাইড্রোজেন পরমাণুকে একটিমাত্র ইলেকট্রনের গোলাকার তড়িৎ-মেঘে নিমজ্জিত একটি প্রোটন রূপে কল্পনা করা যাইতে পারে। অনুরূপভাবে, হিলিয়াম পরমাণুকে বিপরীত দিকে ঘূর্ণ্যমান দুইটি ইলেকট্রনের তড়িৎ-মেঘে নিমজ্জিত দুই আধানযুক্ত একটি কেন্দ্রীনরূপে গণ্য করা যাইতে পারে। ইহা 129 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে; এই চিত্রে ইলেকট্রন কক্ষক-কে (electron orbital) গোলাকার ইলেকট্রন-মেঘরূপে (তড়িৎআধান-ঘনত্বের বণ্টনপ্রকৃতি দেখানো হয় নাই) এবং পরমাণু কেন্দ্রীনকে একটি বিন্দুরূপে প্রকাশ করা হইয়াছে। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, ন্যূনতম শক্তিবিশিষ্ট অবস্থায় (ground state) হাইড্রোজেন পরমাণু গোলাকার প্রকৃতিসম, কিন্তু বোর-এর মডেলটিতে হাইড্রোজেন পরমাণুকে দ্বিমাত্রিক সমতলীয় রূপে কল্পনা করা হইয়াছিল।

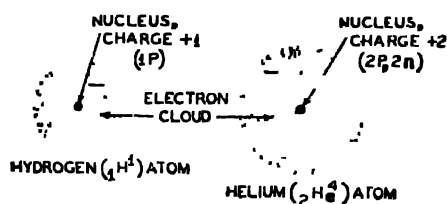



Fig 129—H ও He পরমাণু

বিভিন্ন খোলক (Shell) ও উপ-খোলক (Sub-shell) এ ইলেকট্রনের বিন্যাসঃ পারমাণবিক গঠন সম্পর্কে তরঙ্গ বলবিদ্যার প্রয়োগে প্রাপ্ত কয়েকটি মূল নীতির ভিত্তিতে পরমাণুর অভ্যন্তরে ইলেকট্রন সমূহের বিন্যাস সহজেই নির্ধারণ করা যাইতে পারে। এই নীতিগুলি সংক্ষিপ্তভাবে নিম্নে আলোচনা করা হইল।

(i) **খোলক (Shell)**—যে কোন পরমাণুর ইলেকট্রনসমূহ বিভিন্ন শক্তিস্তরে বিন্যস্ত থাকে; এই শক্তিস্তরগুলিকে সাধারণভাবে খোলক (Shell) বলা হয়। প্রত্যেক খোলককে একটি কোয়ান্টাম সংখ্যা n (পূর্ণ সংখ্যা) দ্বারা সূচিত করা হয়। কেন্দ্রীনের সবনিকটস্থ খোলক-কে বলা হয় K-shell ($n=1$) এবং দ্বিতীয়টিকে L—shell ($n=2$), তৃতীয়টিকে M-shell ($n=3$) ইত্যাদি নাম দেওয়া হয়। ইহা স্বতঃসিদ্ধ যে, যে কক্ষপথের কোয়ান্টাম সংখ্যা যত বেশী, সেই কক্ষপথে অবস্থানকালে ইলেকট্রনের শক্তিও তত বেশী।

(ii) **উপ-খোলক (Sub-Shell)**—প্রত্যেক খোলক (Shell)-এ একাধিক উপ-খোলক (Sub-Shell) থাকিতে পারে, যাহাদের অপর একটি কোয়ান্টাম সংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। এই কোয়ান্টাম সংখ্যার নাম কৌণিক ভরবেগ কোয়ান্টাম সংখ্যা (l)। এই কোয়ান্টাম সংখ্যার চিহ্ন হইল l এবং উহা ইলেকট্রন কক্ষকের আকৃতি নির্দেশ করে। কোয়ান্টাম বলবিদ্যা হইতে নির্দেশিত হয় যে, l-এর মান 0 হইতে $n-1$ পর্যন্ত পূর্ণসংখ্যা হইবে অর্থাৎ প্রত্যেক Shell-এ n-

এর সমান সংখ্যক উপ-খোলক (Sub-shell) থাকিবে। $l=0, 1, 2, 3,...$ উপখোলকগুলিকে যথাক্রমে s, p, d, f...দ্বারা সাংকেতিক প্রকাশ করা হয়। সুতরাং প্রতিটি উপ-খোলককে সুনির্দিষ্টভাবে চিহ্নিত করিতে দুইটি সংখ্যা প্রয়োজন, একটি n-এর জন্য ও অপরটি l-এর জন্য। সুতরাং,

1s উপখোলক বলিলে বুঝিতে হইবে প্রথম খোলকের ($n=1$) প্রথম উপ-খোলক ;
3p ,, ,, ,, ,, তৃতীয় খোলকের ($n=3$) দ্বিতীয় ,, ;
4d ,, ,, ,, ,, চতুর্থ খোলকের ($n=4$) তৃতীয় ,, ;
ইত্যাদি ইত্যাদি

(iii) **উপ-খোলকের শক্তিস্তর বিভাগ**—প্রত্যেকটি উপ-খোলক আবার কক্ষক (Orbital) নামে অভিহিত একাধিক বিভিন্ন শক্তিস্তরে বিভক্ত : প্রত্যেকটি শক্তিস্তর চৌম্বকীয় কোয়ান্টাম সংখ্যা m নামে তৃতীয় আর এক প্রকার কোয়ান্টাম সংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। m-এর মান $-l$ হইতে $+l$ পর্যন্ত যে-কোন পূর্ণ সংখ্যা হইতে পারে। অর্থাৎ s-Sub-shell-এ একটি ; l-Sub-shell-এ তিনটি d-Sub-shell-এ পাঁচটি, ইত্যাদি কক্ষক থাকিবে (Table দ্রষ্টব্য)।

(iv) **কক্ষক** (Orbital):—কোয়ান্টাম বলবিদ্যাঘটিত ব্যাখ্যা অনুযায়ী, কোন ইলেকট্রন পরমাণুর অভ্যন্তরে যে স্থান অধিকার করে তাহাকে বলা হয় কক্ষক। প্রত্যেক কক্ষক কোন সুনির্দিষ্ট শক্তিস্তর নির্দেশ করে। প্রতি কক্ষকে বিপরীত দিকে ঘূর্ণ্যমান দুইটি মাত্র ইলেকট্রনের অস্তিত্ব সম্ভবপর যাহাদের একটির ঘূর্ণন কোয়ান্টাম সংখ্যার মান $=-\frac{1}{2}$ ও অপরটির $+\frac{1}{2}$। সুতরাং কক্ষক বলিতে n, l, ও m এর সুনির্দিষ্ট মানবিশিষ্ট কোন নির্দিষ্ট শক্তিস্তরকে বুঝায়। চৌম্বকীয় কোয়ান্টাম সংখ্যাজনিত পার্থক্যকে অগ্রাহ্য করিয়া কক্ষকগুলিকে সাধারণতঃ 1s, 2s, 3s, 3p, 4d, ইত্যাদি সংকেত দ্বারা প্রকাশ করা হয়। কোন কক্ষকে কয়টি ইলেকট্রন আছে তাহা কক্ষকটির চিহ্নের উপরের দিকে দক্ষিণ কোণে লেখা হয়—যথা, $3d^{10}$ অর্থে বুঝায় যে, 3d কক্ষকগুলিতে দশটি ইলেকট্রন আছে (অর্থাৎ পাঁচটি 3d কক্ষক সম্পূর্ণরূপে সম্পৃক্ত)।

(v) ইলেকট্রন বিন্যাস নির্ধারণে **পাউলির পরাবর্জন নীতি** (Pauli's Exclusion Principle) নামে পরিচিত একটি মূল নীতির গুরুত্ব সর্বাধিক। এই নীতি অনুসারে, কোন পরমাণুতে কোন দুইটি ইলেকট্রনের চারটি কোয়ান্টাম সংখ্যাই পরস্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন হওয়া অসম্ভব।

খোলক (Shell)-এর ইলেক্‌ট্রন ধারণ-ক্ষমতা—যেহেতু প্রত্যেক খোলকে কয়টি উপ-খোলক আছে, প্রত্যেক উপ-খোলকে কয়টি কক্ষক আছে, এবং প্রত্যেক কক্ষকের মাত্র দুইটি বিপরীত ঘূর্ণ্যমান ইলেকট্রন ধারণের ক্ষমতা আছে—ইহা কোয়ান্টাম বলবিদ্যা দ্বারা জানা আছে, সুতরাং প্রত্যেক খোলকের ইলেকট্রন বিন্যাস ও ধারণ ক্ষমতা আমরা সহজেই গণনা করিতে পারি। অবশ্য পাউলির পরাবর্জন নীতির পরিপ্রেক্ষিতেই এই গণনা সম্ভব। এইরূপ গণনা নিম্নে তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে।

কোয়ান্টাম সংখ্যা এবং কক্ষক ও ইলেকট্রন-ধারণ ক্ষমতা

প্রধান কোয়ান্টাম সংখ্যা, n	খোলকে উপ-খোলক (Sub-Shell) সংখ্যা =কোয়ান্টাম সংখ্যা, n	খোলক সংকেত (Shell designation)	কক্ষক সংখ্যা (No of Orbitals)	সর্বাধিক ইলেকট্রন ধারণ-ক্ষমতা	
				সংকেত	সংখ্যা—$2n^2$
প্রথম খোলক (K-shell) $n=1$	1 ($l=0$)	$1s$	$s=1$	$1s^2$	2
দ্বিতীয় খোলক (L-shell) $n=2$	2 $l=0, 1$	$2s\ 2p$	$s=1,\ p=3$	$2s^2\ 2p^6$	8
তৃতীয় খোলক (M-shell) $n=3$	3 $l=0, 1, 2$	$3s\ 3p\ 3d$	$s=1$ $p=3,\ d=5$	$3s^2$ $3p^6\ 3d^{10}$	18
চতুর্থ খোলক (N-shell) $n=4$	4 $l=0, 1,2,3$	$4s\ 4p$ $4d\ 4f$	$s=1,\ p=3$ $d=5, f=7$	$4s^2\ 4p^6$ $4d^{10}\ 4f^{14}$	32

পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস (Electronic Structure of Atoms) : পূর্বোক্ত তালিকায় প্রত্যেক উপ-খোলক ও উহার সংগঠক বিভিন্ন কক্ষকের যে সর্বাধিক ইলেকট্রন-ধারণক্ষমতা দেওয়া হইয়াছে তাহার ভিত্তিতে বিভিন্ন পরমাণু, বিশেষতঃ অপেক্ষাকৃত হাল্‌কা মৌলসমূহের পরমাণুর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস সহজেই নির্ধারণ করা যাইতে পারে। ৫৮৫ পৃষ্ঠার তালিকায় 1 হইতে 50 পারমাণবিক সংখ্যাবিশিষ্ট মৌলসমূহের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস দেখানো হইয়াছে। মৌলগুলির বর্ণালীসংক্রান্ত বিভিন্ন পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে এইরূপ বিন্যাস স্থির করা হইয়াছে এবং লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, ইহা পূর্বোক্ত তালিকার সহিত সঙ্গতিপূর্ণ। হাইড্রোজেন (পারমাণবিক সংখ্যা 1) হইতে আর্গন (পারমাণবিক সংখ্যা 18) পর্যন্ত মৌলগুলির বিন্যাসভঙ্গী অত্যন্ত সহজ ; পারমাণবিক সংখ্যা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইবার সঙ্গে সঙ্গে সর্ববহিঃস্থ কক্ষকে পর্যায়ক্রমিকভাবে একটি করিয়া ইলেকট্রন

যুক্ত হইতে থাকে এবং এইভাবে আর্গনের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস দাঁড়ায় $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$। এই প্রসঙ্গে পৃঃ *iv* (পর্য্যায় সারণী) দ্রষ্টব্য।

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	
1 H	1														
2 He	2														1s Full
3 Li	2	1													
4 Be	2	2													2s Full
5 B	2	2	1												
6 C	2	2	2												
7 N	2	2	3												
8 O	2	2	4												
9 F	2	2	5												
10 Ne	2	2	6												2p Full
11 Na	2	8		1											
12 Mg	2	8		2											3s Full
13 Al	2	8		2	1										
14 Si	2	8		2	2										
15 P	2	8		2	3										
16 S	2	8		2	4										
17 Cl	2	8		2	5										
18 A	2	8		2	6										3p Full
19 K	2	8		8			1								
20 Ca	2	8		8			2								4s Full
21 Sc	2	8		8		1	2								
22 Ti	2	8		8		2	2								
23 V	2	8		8		3	2								
24 Cr	2	8		8		5	1								
25 Mn	2	8		8		5	2								
26 Fe	2	8		8		6	2								
27 Co	2	8		8		7	2								
28 Ni	2	8		8		8	2								
29 Cu	2	8		8		10	1								
30 Zn	2	8		8		10	2								3d Full
31 Ga	2	8			18		2	1							
32 Ge	2	8			18		2	2							
33 As	2	8			18		2	3							
34 Se	2	8			18		2	4							
35 Br	2	8			18		2	5							
36 Kr	2	8			18		2	6							4p Full
37 Rb	2	8			18		8				1				
38 Sr	2	8			18		8				2				5s Full
39 Y	2	8			18		8		1		2				
40 Zr	2	8			18		8		2		2				
41 Nb	2	8			18		8		4		1				
42 Mo	2	8			18		8		5		1				
43 Tc	2	8			18		8		6		1				
44 Ru	2	8			18		8		7		1				
45 Rh	2	8			18		8		8		1				
46 Pd	2	8			18		8		10						
47 Ag	2	8			18		8		10		1				
48 Cd	2	8			18		8		10		1				4d Full
49 In	2	8			18			18			2	1			
50 Sn	2	8			18			18			2	2			

(Transition elements: 21 Sc – 30 Zn; 39 Y – 48 Cd)

Fig. 130—পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস (Ground State)

আর্গনের পর হইতে কিছুটা জটিলতার উদ্ভব ঘটে। $3d$ ও $4s$ কক্ষকদ্বয়ের মধ্যে শেষোক্তটি যেহেতু অপেক্ষাকৃত নিম্নতর শক্তিস্তর, সেইহেতু পরবর্তী মৌল পটাশিয়ামের (পারমাণবিক সংখ্যা 19) ঊনবিংশতিম ইলেকট্রনটি ফাঁকা $3d$ কক্ষকের পরিবর্তে $4s$ কক্ষকটি অধিকার করে। পরবর্তী মৌল ক্যালসিয়ামের

ক্ষেত্রেও এই একই ধারা বজায় থাকে ; অতিরিক্ত ইলেকট্রনটি ফাঁকা $3d$ কক্ষকের পরিবর্তে $4s$ কক্ষকে স্থান গ্রহণ করে ; সুতরাং, $Ca = 1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2\ p^6\ 4s^2$।

অন্তঃস্থ স্তর ফাঁকা রাখিয়া বহিঃস্থ স্তর অধিকৃত হইবার এই প্রবণতার (যথা, $3d$ কক্ষকের পূর্বেই $4s$ কক্ষক অধিকার) ফলে এক আকর্ষণীয় অবস্থার উদ্ভব ঘটে। ক্যালসিয়ামের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস যদিও...$4s^2$. কিন্তু উহার পরবর্তী মৌল স্ক্যাণ্ডিয়াম—যাহার ইলেকট্রন সংখ্যা ক্যালসিয়াম অপেক্ষা এক বেশী—তাহার বিন্যাস কিন্তু $4s^2 4p^1$ নহে ; স্ক্যাণ্ডিয়াম হইতে ইলেকট্রনের পুনর্বিন্যাস ঘটিতে শুরু করে এবং অন্তঃস্থ অনধিকৃত $3d$ কক্ষকগুলি ক্রমশঃ অধিকৃত হইতে থাকে এবং স্ক্যাণ্ডিয়ামের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস দাঁড়ায়. $3d^1\ 4s^2$। তথাকথিত আয়রণ সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে [স্ক্যাণ্ডিয়াম (21) হইতে কপার (29) পর্যন্ত] এইভাবে অন্তঃস্থ $3d$ কক্ষকটি ক্রমশঃ অধিকৃত হইতে থাকে ; অবশেষে কপার (I)-এ উপনীত হইবার পর $3d$ কক্ষকটি সম্পূর্ণ সম্পৃক্ত হয় ($3d^{10}$)। Sc হইতে Cu পর্যন্ত মৌলগুলিকে এই কারণে প্রথম **সন্ধিগত মৌল** বলা হয়, প্রকৃতপক্ষে, **যে-সকল মৌলের অন্তঃস্থ d-স্তর কেবলমাত্র আংশিক পূর্ণ তাহাদের বলা হয় সন্ধিগত মৌল।** পর্যায়সারণীতে তিনটি d-সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর (d-Transition elements) অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায় (দ পৃষ্ঠায় পর্যায়সারণীর বিস্তৃত রূপটি দ্রষ্টব্য) এবং একটি সম্পূর্ণ ও একটি অসম্পূর্ণ অন্তরস্থ সন্ধিমৌলাবলী (Inner Transition elements) আছে।

পারমাণবিক সংখ্যা ও আইসোটোপ
(Atomic Number and Isotopes)

পারমাণবিক সংখ্যা (Atomic Number) : পারমাণবিক সংখ্যা বলিতে পূর্বে পর্যায়সারণীতে মৌলগুলির অবস্থানভিত্তিক ক্রমিক সংখ্যাকে বুঝানো হইত। পরমাণুর আভ্যন্তরীণ গঠনপদ্ধতি আবিষ্কারের পর লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, কোন পরমাণুর এই ক্রমিক সংখ্যাটি উহার কেন্দ্রীনের তড়িৎআধানের সহিত অভিন্ন। সুতরাং, পারমাণবিক সংখ্যার আধুনিক সংজ্ঞা নিম্নরূপ : **কোন মৌলের পারমাণবিক সংখ্যা উহার পরমাণুকেন্দ্রীনে যত একক ধনাত্মক তড়িৎ আধান আছে তাহার সমান ; সুতরাং উহা পর্যায়সারণীতে মৌলটির ক্রমিক সংখ্যারও সমান।** হাইড্রোজেনের পারমাণবিক সংখ্যা হইল এক, হিলিয়ামের দুই, লিথিয়ামের তিন, বেরিলীয়ামের চার, ইত্যাদি। সহজেই বুঝা যায় যে, কোন মৌলের পারমাণবিক সংখ্যা উহার পরমাণুকেন্দ্রীনের প্রোটন সংখ্যা, অথবা কেন্দ্রীনবহিঃস্থ ইলেকট্রন সংখ্যার সমান।

এক্স-রশ্মি ও পারমাণবিক সংখ্যা (পৃঃ ৫৭৪ দ্রষ্টব্য)

পর্যায়সারণী ও পারমাণবিক সংখ্যা (পৃঃ ৫৪৬ দ্রষ্টব্য)

বিশেষ দ্রষ্টব্য : পারমাণবিক সংখ্যা (Z) পরমাণুমধ্যস্থ কেন্দ্রীনে অবস্থিত প্রোটনের সংখ্যার অবশ্যই সমান, কিন্তু পারমাণবিক ভর-সংখ্যা (A) প্রোটন ও নিউট্রনের মোট সংখ্যার সমান, অর্থাৎ $A = Z + N$।

আইসোটোপ (Isotopes) : একই মৌলের যে সকল বিভিন্ন প্রকার পরমাণুর পারমাণবিক ভর বিভিন্ন, কিন্তু কেন্দ্রীনের তড়িৎ-আধানের মান একই, তাহাদের বলা হয় আইসোটোপ ('আইসো' অর্থে অভিন্ন এবং 'টোপোস' অর্থে স্থান)। একই মৌলের বিভিন্ন আইসোটোপের ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মাদি পরস্পর প্রায় অভিন্ন। যেহেতু কোন মৌলের বিভিন্ন আইসোটোপসমূহের পারমাণবিক সংখ্যা, অর্থাৎ কেন্দ্রীনের তড়িৎআধানের মান অভিন্ন, এই কারণে পর্যায়সারণীতে উহারা একই স্থান অধিকার করে।

প্রায় সকল মৌলেরই একাধিক আইসোটোপ বর্তমান ; অবশ্য ইহার অল্প কয়েকটি ব্যতিক্রম আছে, যথা ফ্লুয়োরিন। আইসোটোপসমূহকে মোটামুটিভাবে দুইটি শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে, যথা—

(I) প্রাকৃতিক—(i) অ-তেজস্ক্রিয় ও (ii) তেজস্ক্রিয়। কয়েকটি সুপরিচিত উদাহরণ নীচে তালিকাভুক্ত করা হইল।

এবং (II) কৃত্রিম অর্থাৎ পরীক্ষাগারে সংশ্লেষিত, তেজস্ক্রিয় (পৃঃ ৫৮৫ দ্রষ্টব্য)।

কার্বন	প্রকৃতিতে C^{12} (98.9%), C^{13} 1.1% এবং অতি সক্ষ্ম মাত্রায় তেজস্ক্রিয় C^{14} যাহার কল্যাণে অতি পুরাতন কাষ্ঠ সামগ্রীর বয়স নিরূপণ সম্ভব (পৃঃ ৭৫৫)—বর্তমান।
অক্সিজেন	O^{16}, O^{17} (0.01%) এবং O^{18} (0.02%)।
ক্লোরিন	Cl^{35} এবং Cl^{37} প্রায় সম-পরিমাণে।
লেড (Pb)	Pb^{207} এবং Pb^{206} (পৃঃ ৫৮২, ৫৮৬) এবং RaB, Ra D (পৃঃ ৫ ৫)।
ইউরেনিয়াম	U^{235} এবং U^{238} (পৃঃ ৫৯০, ৫৯৫)।
পটাসিয়াম	K^{39} এবং তেজস্ক্রিয় K^{40} (পৃঃ ৫৮১)।

আইসোটোপের ব্যবহার ও প্রয়োগ (Uses and Applications of Isotopes) : এই বিষয়ে পূর্বেই আলোচনা করা হইয়াছে (৫৮৭ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

আইসো-বার (Isobar) : দুইটি বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ভর-সংখ্যা যদি এক হয় তাহাদিগকে আইসোবার (Iso = এক, Bar = ওজন) বলা হয়। ইহা সহজেই বোধগম্য হয় যে, β-রশ্মি বিকীরণ-করিলে আইসোবারের সৃষ্টি হয়। লক্ষণীয় যে, isobar শব্দটি অন্য অর্থেও ব্যবহার হয় (পৃঃ ৬ ; Fig 2)।

আইসোটোপের পারমাণবিক গঠন (Atomic Structure of Isotopes)**:** একই মৌলের বিভিন্ন আইসোটোপসমূহের পারমাণবিক সংখ্যা, অর্থাৎ কেন্দ্রীনের তড়িৎআধানের মান অভিন্ন। যেহেতু কেন্দ্রীনের তড়িৎআধানের মূল কারণ হইল প্রোটনের উপস্থিতি, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, একই মৌলের সকল আইসোটোপেরই পরমাণুকেন্দ্রীনে প্রোটনের সংখ্যা (Z) সমান, কিন্তু নিউট্রনের সংখ্যা (N) বিভিন্ন। অবশ্য কোন নির্দিষ্ট মৌলের সকল আইসোটোপের কেন্দ্রীন-বহিঃস্থ অংশের গঠন পরস্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন। অক্সিজেন (পারমাণবিক সংখ্যা, 8)-এর 16, 17 ও 18 ভর-সংখ্যা বিশিষ্ট তিনটি আইসোটোপের পারমাণবিক গঠন নিয়ে প্রদত্ত হইল :

কেন্দ্রীন	কেন্দ্রীন-বহিঃস্থ অংশ
অক্সিজেন (16) :— 8টি প্রোটন+8টি নিউট্রন	2 ; 6 = 8টি ইলেকট্রন
অক্সিজেন (17) :— 8টি প্রোটন+9টি নিউট্রন	2 ; 6 8টি ইলেকট্রন
অক্সিজেন (18) :— 8টি প্রোটন+10টি নিউট্রন	2 ; 6 8টি ইলেকট্রন

হাইড্রোজেন আইসোটোপ (Isotopes of Hydrogen) **:** হাইড্রোজেনের তিনটি আইসোটোপ আছে : উহাদের ভর-সংখ্যা যথাক্রমে 1, 2 ও 3 (131 নং চিত্র)। এই আইসোটোপগুলি বিশেষ নাম ও সংকেত দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। যে আইসোটোপের ভরসংখ্যা 2 তাহাকে বলা হয় ভারী হাইড্রোজেন বা ডয়টেরিয়াম (Deuterium) (ইহার সংকেত হইল D) এবং 3 ভরসংখ্যা

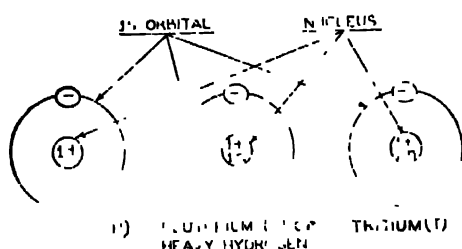



Fig 131—হাইড্রোজেনের তিনটি আইসোটোপ

বিশিষ্ট আইসোটোপটিকে বলা হয় ট্রিটিয়াম বা ট্রিশিয়ম্ (T)। ডয়টেরিয়ামের অন্যতম প্রধান উৎস হইল সাধারণ জল (পরবর্তী বিভাগের (গ) অংশ দ্রষ্টব্য)।

ভারী হাইড্রোজেনের পারমাণবিক গঠন সাধারণ হাইড্রোজেনের অনুরূপ ; একমাত্র পার্থক্য এই যে, ভারী হাইড্রোজেনের কেন্দ্রীনে প্রোটন ব্যতীত একটি

নিউট্রনেরও অস্তিত্ব আছে। 3 ভর-সংখ্যাবিশিষ্ট ট্রিটিয়াম আইসোটোপটি তেজস্ক্রিয় (অর্ধ-আয়ুষ্কাল প্রায় 12 5 বৎসর) এবং উহা কৃত্রিমভাবে প্রস্তুত করা হয়। ডয়টেরিয়াম ও ট্রিটিয়াম হইতে পার্থক্য বুঝাইবার জন্য সাধারণ হাইড্রোজেনকে (H) অনেক সময় বলা হয় প্রোটিয়াম (Protium)।

আইসোটোপ পৃথগীকরণ (Separation of Isotopes): একই মৌলের সকল আইসোটোপের রাসায়নিক ও ভৌত ধর্ম যেহেতু পরস্পর প্রায় অভিন্ন, অতএব আইসোটোপ পৃথগীকরণের যাবতীয় পদ্ধতি অবশ্যই উহাদের ধর্মের অতি সামান্য পার্থক্যের উপর নির্ভরশীল হইতে হইবে। সাধারণতঃ যে ধর্মটি এই উদ্দেশ্যে প্রায়শঃই ব্যবহৃত হয় তাহা হইল বিভিন্ন পারিপার্শ্বিক অবস্থায় ব্যাপন ক্রিয়া (অর্থাৎ, কোন ধরণের পরিবহন সংক্রান্ত ধর্ম, Transport property)। সহজেই বুঝা যায় যে, বিভিন্ন আইসোটোপের এইরূপ ধর্মের পার্থক্য অতি স্বল্প হওয়ার দরুণ এই ধরণের যে-কোন পদ্ধতিরই ব্যবহারিক কার্যকারিতা সাধারণতঃ যথেষ্ট কম হইয়া থাকে। অবশ্য, পৃথগীকরণ প্রক্রিয়াকে যদি **ক্যাস্কেড নীতির** (Cascade Principle) ভিত্তিতে পর্যায়ক্রমিক বহুসংখ্যক ধাপে এমনভাবে নিষ্পন্ন করা হয়, যাহাতে কোন একটি ধাপে প্রাপ্ত আইসোটোপ-মিশ্রণকে পরবর্তী ধাপে প্রারম্ভিক মিশ্রণ রূপে ব্যবহার করা হয়, তাহা হইলে প্রক্রিয়ার কার্যকারিতা যথেষ্ট বৃদ্ধি পায়, কোন কোন ক্ষেত্রে পৃথগীকরণ প্রক্রিয়াতে কয়েক সহস্রাধিক পর্যায়ক্রমিক ধাপ থাকে। ইহা অনেকটা আংশিক পাতনক্রিয়ার সাহায্যে খুব কাছাকাছি স্ফুটনাংকবিশিষ্ট দুইটি তরলের পৃথগীকরণের অনুরূপ। আইসোটোপ পৃথগীকরণের উদ্দেশ্যে সাধারণতঃ যে সকল পদ্ধতি সমধিক প্রচলিত তাহা নিম্নে সংক্ষেপে আলোচিত হইল:

(ক) **গ্যাসীয় পরিব্যাপন পদ্ধতি**—পরমাণু বোমা ও পারমাণবিক চুল্লী নির্মাণে U^{235} প্রয়োজন (৫২৪ পৃষ্ঠা)। কিন্তু সাধারণ ইউরেনিয়ামে এই আইসোটোপটি শতকরা মাত্র 0.7 ভাগ থাকে; সুতরাং উহার শতকরা ভাগ বৃদ্ধি করা প্রয়োজন। সাধারণতঃ এই উদ্দেশ্যে UF_6 বাষ্পের আংশিক ব্যাপনক্রিয়ার সাহায্য লওয়া হয়। যেহেতু $U^{235}F_6$ ও $U^{238}F_6$-এর ব্যাপনহারের পার্থক্য নিতান্তই স্বল্প (গ্রাহাম সূত্র অনুযায়ী), অতএব এই প্রায় নগণ্য পার্থক্যকেই ক্যাস্কেড্ নীতির ভিত্তিতে বহুগুণ বর্ধিত করিয়া উভয় আইসোটোপের যথেষ্ট সুষ্ঠু পৃথগীকরণ করা সম্ভব হয়।

(খ) **তাপীয় পরিব্যাপন পদ্ধতি**—এই পদ্ধতিটি নীতিগতভাবে গ্যাসীয় ব্যাপন পদ্ধতির অনুরূপ, কিন্তু উহাদের পার্থক্য এই যে, এই ক্ষেত্রে একটি স্তম্ভের

বিভিন্ন অংশে তাপমাত্রার পার্থক্য সৃষ্টি করিবার ফলে স্তম্ভটির বিভিন্ন অংশে আইসোটোপগুলির গাঢ়ত্বের অসমতা সৃষ্টি হয় এবং এই স্বল্প পার্থক্যই উহাদের পৃথগীকরণ উদ্দেশ্যে ব্যবহৃত হইয়া থাকে।

(গ) **আংশিক তড়িৎবিশ্লেষণ পদ্ধতি**—ভারী হাইড্রোজেন সমন্বিত জলকে বলা হয় **ভারী জল** (D_2O), কারণ উহা সাধারণ জল অপেক্ষা প্রায় দশ শতাংশ বেশী ভারী এবং উহাদের অনেক ভৌত ধর্ম পরস্পর বিভিন্ন (যথা, ভারী জলের হিমাংক ও স্ফুটনাংক যথাক্রমে 3.8°C ও 101.4°C, ইত্যাদি)। সাধারণ জলে শতকরা প্রায় 0.2 ভাগ ভারী জল মিশ্রিত থাকে এবং ওয়াশবার্ন ও ইউরে (Washburn and Urey, 1932) আংশিক তড়িৎবিশ্লেষণ পদ্ধতি দ্বারা সাধারণ জল হইতে ভারী জল পৃথক করিতে সক্ষম হন। আজকাল এই পদ্ধতি দ্বারা প্রতিদিন কয়েক টন পরিমাণ ভারী জল প্রস্তুত করা হয়।

নিকেল অথবা নিকেল ও আয়রণ ধাতব তড়িৎদ্বার ব্যবহার করিয়া 0.5 মোলার সোডিয়াম হাইড্রক্সাইড দ্রবণের তড়িৎবিশ্লেষণ করা হয় যতক্ষণ না দ্রবণটির আয়তন হ্রাস পাইয়া প্রাথমিক আয়তনের প্রায় এক-দশমাংশ হয়। এই দ্রবণটিকে কার্বন ডাইঅক্সাইড দ্বারা প্রশমিত করিয়া অতঃপর পাতিত করা হয়, এবং পাতিত তরলে পাতনের পূর্বেকার কিছু পরিমাণ দ্রবণ যুক্ত করিয়া উৎপন্ন দ্রবণের গাঢ়ত্ব 0.5 মোলার করিয়া পুনরায় তড়িৎবিশ্লেষণ করা হয়। এই প্রক্রিয়া পর্যায়ক্রমিকভাবে সাত বার নিষ্পন্ন করিলে শতকরা প্রায় 99.6 ভাগ বিশুদ্ধ ভারী জল পাওয়া যায়। ভারী জলের তড়িৎবিশ্লেষণে ভারী হাইড্রোজেন (অর্থাৎ, ডয়টেরিয়াম) উৎপন্ন হয়।

(ঘ) **ভর স্পেকট্রোগ্রাফ পদ্ধতি**—ভর স্পেকট্রোগ্রাফ (৫৪০ পৃষ্ঠা) যেহেতু বিভিন্ন আইসোটোপকে পৃথক করে, অতএব উহাদের সংগ্রহ করিবার উপযুক্ত ব্যবস্থা করিলে এই পদ্ধতি দ্বারা যথেষ্ট কার্যকরীভাবে আইসোটোপ পৃথগীকরণ সম্ভব।

(ঙ) **আইসোটোপ বিনিময় পদ্ধতি**—উপরোক্ত সকল পদ্ধতিগুলিই আইসোটোপসমূহের ভৌত ধর্মের পার্থক্যের উপর নির্ভরশীল, কিন্তু এই পদ্ধতিটির মূল ভিত্তি হইল বিভিন্ন আইসোটোপের রাসায়নিক ধর্মের অতি স্বল্প পার্থক্য। ক্যাস্কেড্ নীতির ভিত্তিতে পরিচালনা করিলে এই পদ্ধতিটি অবলম্বনে বহু বিভিন্ন মৌলের আইসোটোপ যথেষ্ট কার্যকরীভাবে পৃথক করা সম্ভব।

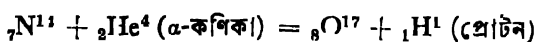
(চ) **লেসার বিম (Laser Beam) পদ্ধতি**—সর্বাধুনিক পদ্ধতি হইল কম্পাংক পরিবর্তনযোগ্য লেসার রশ্মি ব্যবহার করিয়া একটি আইসোটোপ-ঘটিত যৌগকে আলোক রাসায়নিক উপায়ে বিভাজিত করা (অন্য আইসোটোপ-

ঘটিত যৌগগুলিকে বিভাজিত না করিয়া)। বিভাজনের পর রাসায়নিক উপায়ে অবশ্য ঈপ্সিত আইসোটোপটিকে পৃথক করিতে হইবে।

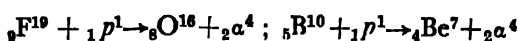
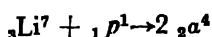
নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া ।। নিউক্লিয়ার শক্তি

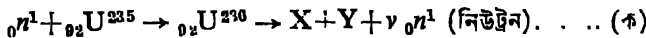
নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া; মৌলের পারস্পরিক রূপান্তর (Nuclear Reactions, Transmutation of Elements): মধ্যযুগ, এমন কি তাহার পরবর্তীকালেও অনেক প্রাচীন রসায়নবিজ্ঞানী বিশেষভাবে সচেষ্ট হন বিভিন্ন মৌলের পারস্পরিক রূপান্তর ঘটাইতে, বিশেষতঃ পারকারি বা লেডকে সোনায় রূপান্তরিত করিতে। কিন্তু খুব স্বাভাবিক কারণেই এই জাতীয় সকল প্রচেষ্টাই সম্পূর্ণ ব্যর্থতায় পর্যবসিত হয়। রসায়নবিদ্‌গণ ক্রমে ক্রমে উপলব্ধি করিতে সক্ষম হন যে মৌলের পারস্পরিক রূপান্তর সম্পূর্ণ অসম্ভব, এবং এই কারণে উনবিংশ শতাব্দীর শেষভাগে যখন প্রথম আবিষ্কৃত হয় যে তেজস্ক্রিয়তা ধর্ম প্রকৃতপক্ষে একটি মৌলের অপর মৌলে রূপান্তর, তখন বিজ্ঞানীমহলে যথেষ্ট আলোড়ন সৃষ্টি হয়; তেজস্ক্রিয় রেডিয়াম ধীরে ধীরে অপর দুইটি মৌল হিলিয়াম ও রেডনে রূপান্তরিত হইতেছে, এই অভাবিত বিস্ময়কর তথ্যে বিজ্ঞানীরা চমকিত হন। অবশ্য, মৌলের এইরূপ পারস্পরিক রূপান্তর স্বাভাবিক প্রাকৃতিক নিয়মে স্বতঃস্ফূর্তভাবেই ঘটিতেছে এবং ইহাকে কোনভাবেই নিয়ন্ত্রণ করা সম্ভব নহে। রসায়নাগারে কৃত্রিমভাবে মৌলের পারস্পরিক রূপান্তর ইহার বহু পরবর্তী ঘটনা।

কৃত্রিমভাবে নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া ঘটাইতে সর্বপ্রথম সক্ষম হন বিজ্ঞানী রাদারফোর্ড (1918); নাইট্রোজেনকে আলফা কণিকা দ্বারা আঘাত করিলে লক্ষ্য করা যায় যে অক্সিজেন পরমাণু ($_8O^{17}$) উৎপন্ন হয় এবং রাদারফোর্ড অনুমান করেন যে নিম্নলিখিত নিউক্লিয়ার বিক্রিয়ার ফলেই এইরূপ ঘটিয়া থাকে:

$$_7N^{14} + {_2}He^4 (\alpha\text{-কণিকা}) = {_8}O^{17} + {_1}H^1 (\text{প্রোটন})$$

ইহার পর বিজ্ঞানীরা চেষ্টা করেন বিভিন্ন পরমাণুকে পরীক্ষাগারে উৎপন্ন অতি উচ্চশক্তিসম্পন্ন কণিকা দ্বারা আঘাত করিয়া নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া ঘটাইতে। 1932 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কক্রফ্‌ট ও ওয়ালটন (Cockroft and Walton) উচ্চ শক্তিসম্পন্ন প্রোটন দ্বারা Li, B ও F-কে আঘাত করিয়া এইরূপ নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া ঘটাইতে সর্বপ্রথম সক্ষম হন। যে প্রকার নিউক্লিয়ার রূপান্তর ঘটে তাহা নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে দেখানো হইয়াছে:

$$_3Li^7 + {_1}p^1 \rightarrow 2\ {_2}\alpha^4$$

$$_9F^{19} + {_1}p^1 \rightarrow {_8}O^{16} + {_2}\alpha^4 ;\quad {_5}B^{10} + {_1}p^1 \rightarrow {_4}Be^7 + {_2}\alpha^4$$

নিউক্লিয়ার বিভাজন—পরমাণু বোমা—নিউক্লিয়ার চুল্লী (Nuclear fission. Atom Bomb. Nuclear Reactor) : ইতিপূর্বে (৬১২ পৃষ্ঠা) যে-সকল নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে, তাহাদের প্রত্যেকটির ক্ষেত্রেই আঘাতকারী কণিকার প্রভাবে একটি কেন্দ্রীন অপর কেন্দ্রীনে রূপান্তরিত হইতেছে এবং সাধারণতঃ অপর কোন নূতন কণিকা বিমুক্ত হইতেছে। 1932 খ্রীষ্টাব্দে হাহ্ন্ ও স্ট্রাসমান (Hahn and Strassmann) নিউক্লিয়ার বিভাজন নামে এক ভিন্ন ধরণের নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া আবিষ্কার করেন, এই ক্ষেত্রে ইউরেনিয়াম নিউক্লিয়াসকে নিউট্রন দ্বারা আঘাত করিবার ফলে অপেক্ষাকৃত হাল্‌কা ধরণের একাধিক মৌল উৎপন্ন হয়। ইউরেনিয়ামের নিউক্লিয়ার বিভাজনে একটি নিউট্রন প্রথমে ইউরেনিয়াম নিউক্লিয়াস কর্তৃক গৃহীত হয় এবং এই অন্তর্বর্তী নিউক্লিয়াসটি অতঃপর দুইটি অপেক্ষাকৃত হাল্‌কা নিউক্লিয়াসে বিভাজিত হয় এবং একাধিক (গড় বিচারে মোটামুটিভাবে তিনটি) অতি দ্রুতগতি নিউট্রনের উদ্ভব ঘটে। দেখা গিয়াছে যে, U^{235}-এর এইরূপ নিউক্লিয়ার বিভাজনে মন্থরগতি নিউট্রন অত্যন্ত উপযোগী, এবং অপেক্ষাকৃত হাল্‌কা যে দুইটি নিউক্লিয়াস উৎপন্ন হয় তাহারা নিজেরাই তেজস্ক্রিয় বলিয়া উহাদের পর্যায়ক্রমিক তেজস্ক্রিয় বিয়োজনের ফলে বহু বিভিন্ন নিউক্লিয়াসের উৎপত্তি ঘটে। U^{235}-এর নিউক্লিয়ার বিভাজন প্রক্রিয়া সাধারণভাবে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$_0n^1 + _{92}U^{235} \rightarrow _{92}U^{236} \rightarrow X + Y + \nu\ _0n^1 \text{ (নিউট্রন)}. \ . \ .. \text{(ক)}$$

এখানে X ও Y মৌল দুইটির পারমাণবিক ভর ইউরেনিয়াম অপেক্ষা অনেক

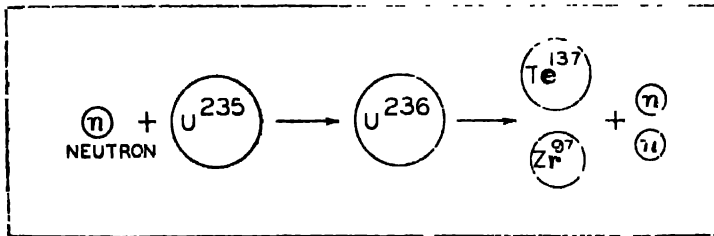



Fig. 132—পরমাণু বোমার মূল নীতি (নিউক্লিয়ার বিভাজন)

কম এবং পরস্পর প্রায় সমান। এই ধরণের একটি বিভাজন প্রক্রিয়া 132 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে এবং নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$_0n^1 + _{92}U^{235} \rightarrow _{92}U^{236} \rightarrow _{52}Te^{137} + _{40}Zr^{97} + 2\ _0n^1 \ldots\ldots \text{(খ)}$$

উৎপন্ন আইসোটোপগুলি অস্থায়ী প্রকৃতির বলিয়া উহারা β-রশ্মি নির্গত করে এবং অপর কোন ভিন্ন মৌলে পরিবর্তিত হয়।

নিউক্লিয়ার বিভাজন সম্পর্কে দুইটি বিষয় বিশেষভাবে লক্ষণীয়। প্রথমতঃ, এইক্ষেত্রে এই একই বিক্রিয়াতে নিউট্রন ব্যয়িত হয় এবং বিক্রিয়ার শেষে উহা পুনরায় বিমুক্ত হয়; সুতরাং, উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থায় স্বয়ংক্রিয় নিউক্লিয়ার-শৃঙ্খল-বিক্রিয়া ঘটিতে পারে এবং বিশেষ অবস্থায় প্রচণ্ড বিস্ফোরণও ঘটানো যাইতে পারে। দ্বিতীয়তঃ, বিভাজন প্রক্রিয়ায় সর্বদাই কিছু পরিমাণ ভর লোপ পায়; যথা, (খ) বিক্রিয়াটিতে উৎপন্ন নিউক্লিয়াসগুলির মোট ভর বিকারক নিউক্লিয়াস-সমূহের মোট ভর অপেক্ষা শতকরা প্রায় এক ভাগ কম। এই পরিমাণ ভর আইনস্টাইন সমীকরণ (28.1 নং সমীকরণ) অনুযায়ী শক্তিতে রূপান্তরিত হয়। নিউক্লিয়ার-বিভাজন বিক্রিয়ায় অতি বিপুল পরিমাণ শক্তির উদ্ভব ঘটে; 100 টন কয়লার দহনে যে তাপ উদ্ভূত হয় এক পাউণ্ড U^{235}-এর নিউক্লিয়ার বিভাজনে তদপেক্ষাও বেশী তাপ পাওয়া যায়।

এই নীতির ভিত্তিতে বিভাজনক্ষম বিভিন্ন পদার্থ পরমাণু বোমা ও নিউক্লিয়ার চুল্লী নির্মাণে ব্যবহার করা হয়। এই বিষয়ে নিয়ে আলোচনা করা হইল।

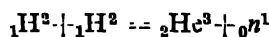
পরমাণু বোমা ঃ 1945 খ্রীষ্টাব্দে জাপানের উপর সর্বপ্রথম যে পরমাণু বোমা বর্ষণ করা হইয়াছিল, তাহা মন্থরগতি নিউট্রনের প্রভাবে সংঘটিত নিউক্লিয়ার বিভাজন নীতির ভিত্তিতে তৈয়ারী। যথেষ্ট ভাগ U^{235}-যুক্ত কোন ক্ষুদ্র ইউরেনিয়াম খণ্ডের আয়তন কোন নির্দিষ্ট 'সংকট আকার'-এ (Critical size) না পৌঁছানো পর্যন্ত উহাকে নিউট্রন দ্বারা আঘাত করিলে কোনরূপ বিস্ফোরণ ঘটে না, কারণ খণ্ডটি যথেষ্ট ক্ষুদ্রাকৃতি হওয়ার ফলে অধিকাংশ নিউট্রনই ইউরেনিয়াম নিউক্লিয়াসকে আঘাত করিবার কোনরূপ সুযোগ পায় না এবং ইউরেনিয়াম খণ্ড হইতে নিষ্ক্রান্ত হইয়া যায়। পরমাণু বোমাতে U^{235}-এর দুইটি ক্ষুদ্র খণ্ডকে সহসা এমন ভাবে জুড়িয়া দেওয়া হয় যাহাতে মিলিত খণ্ডটির আকার 'সংকট আকার' অপেক্ষা অধিক হয়। ইউরেনিয়ামের এইরূপ বৃহৎ খণ্ডে একটি নিউক্লিয়াসের বিভাজনে উৎপন্ন নিউট্রনগুলি খণ্ডটি হইতে নিষ্ক্রান্ত হইবার পূর্বে অপর কোন নিউক্লিয়াসের বিভাজন ঘটাইতে সমর্থ হয়। এইরূপ শৃঙ্খল বিক্রিয়া আরম্ভ হইবার ফলে নিউট্রনের সংখ্যা অতি দ্রুত বৃদ্ধি পাইতে থাকে এবং অবশেষে প্রচণ্ড বিস্ফোরণ ঘটিয়া বিপুল পরিমাণ শক্তি বিমুক্ত হয়।

নিউক্লিয়ার চুল্লী ঃ নিউক্লিয়ার চুল্লীতে উপরোক্ত বিক্রিয়াটিকে এমনভাবে নিয়ন্ত্রিত করা হয় যাহাতে বিক্রিয়ায় বিমুক্ত শক্তিকে কোন ব্যবহারিক উদ্দেশ্যে প্রয়োগ করা সম্ভব হয়। এইক্ষেত্রে যথেষ্ট ভাগ U^{235}-যুক্ত বহুসংখ্যক ইউরেনিয়াম দণ্ডকে কোন উপযুক্ত মডারেটর, যথা গ্রাফাইট বা ভারী জলের (D_2O) সংস্পর্শে

রাখা হয়। নিউক্লিয়ার বিভাজন প্রক্রিয়ায় উৎপন্ন অতি উচ্চশক্তিসম্পন্ন নিউট্রনগুলি মডারেটর দ্বারা মন্দীভূত হয়, এবং এইরূপ মন্থরগতি তাপীয় নিউট্রনই নিউক্লিয়ার বিভাজন ঘটাইতে সর্বাধিক উপযোগী। ইহা ব্যতীত আর থাকে গ্রাফাইট বা ক্যাডমিয়াম নির্মিত কয়েকটি নিয়ন্ত্রক দণ্ড (যাহাদের পরমাণুর নিউট্রন অধিগ্রহণের ক্ষমতা যথেষ্ট বেশী)। এই দণ্ডগুলি উপযুক্ত যান্ত্রিক ব্যবস্থায় প্রযোজনানুযায়ী স্বয়ংক্রিয়ভাবে ভিতরে প্রবেশ করিয়া বা বাহির হইয়া আসিয়া নিউট্রনের মাত্রাকে এমনভাবে নিয়ন্ত্রিত করে যে বিক্রিয়াটি অবাধে মসৃণ গতিতে নিষ্পন্ন হয়, কোনরূপ বিস্ফোরণ ঘটে না।

উদ্ভূত শক্তিকে শান্তিপূর্ণ উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে, যথা জলকে বাষ্পীভূত করিয়া তাহার সাহায্যে ডায়নামো সচল করা। আমাদেব দেশ শান্তিকামী এবং সেইজন্য ভারতীয় বিজ্ঞানীরা শান্তিপূর্ণ উদ্দেশ্যে পরমাণু বোমা নির্মাণ করিয়াছেন এবং নিউক্লিয়ার শক্তিকেন্দ্র স্থাপনে বিশেষভাবে আত্মনিয়োগ করিয়াছেন; ট্রম্বে, তারাপুর ও কল্পগম্ এই তিনটি স্থানে নিউক্লিয়ার শক্তিকেন্দ্র স্থাপিত হইয়াছে এবং দেশের বিভিন্ন স্থানে এইরূপ আরও কয়েকটি কেন্দ্র স্থাপন করার চেষ্টা চলিতেছে। পারমাণবিক শক্তির সাহায্যে সস্তায় সমুদ্রজলের লবণ-মুক্তকরণ করা সম্ভব এবং অনেক উন্নত দেশে এই বিষয়ে যথেষ্ট সাফল্য অর্জন করা গিয়াছে।

নিউক্লিয়ার সংযোজন (Nuclear Fusion): নিউক্লিয়ার সংযোজন নামক আর এক প্রকার নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া আছে যাহা নিউক্লিয়ার বিভাজনের ঠিক বিপরীত। **নিউক্লিয়ার সংযোজনে** দুইটি নিউক্লিয়াস সম্মিলিত হইয়া একটি নূতন নিউক্লিয়াস গঠন করে এবং ইহাতে বিপুল পরিমাণ শক্তি বিমুক্ত হয়। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, ইউরেনিয়াম বোমা হইতে বহু গুণ বেশী বিধ্বংসী ক্ষমতাসম্পন্ন হাইড্রোজেন বোমার কার্যকারিতা নিম্নলিখিত সংযোজন বিক্রিয়াটির উপর নির্ভরশীল:

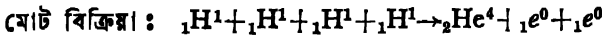
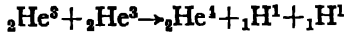
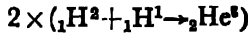
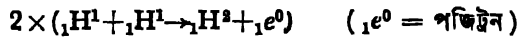
$$_1H^2 + {}_1H^2 = {}_2He^3 + {}_0n^1$$

এই সংযোজন বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ-শক্তি (E) অত্যন্ত বেশী বলিয়া উহা সাধারণ পারিপার্শ্বিক অবস্থায় ঘটিতে পারে না, কিন্তু সূর্য অথবা কোন কোন তারকার অতি উচ্চ তাপমাত্রায় এই ধরণের বিক্রিয়া স্বচ্ছন্দে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে। এই বিক্রিয়াটি এবং এই ধরণের অন্যান্য বিক্রিয়া অফুরন্ত পারমাণবিক শক্তির উৎস এবং বিভিন্ন উন্নত দেশে এই বিষয়ে ব্যাপক গবেষণা চলিতেছে। উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, এই বিক্রিয়াটিই সূর্যের আপাত অফুরন্ত শক্তিভাণ্ডারের মূল উৎস, অর্থাৎ সূর্যকে একটি নিয়ন্ত্রিত হাইড্রোজেন বোমার সহিত তুলনা করা

যাইতে পারে। বিজ্ঞানীরা অনুমান করেন যে, সূর্যে নিরন্তর হাইড্রোজেন পরমাণুর সংযোজনে হিলিয়াম পরমাণু উৎপন্ন হইতেছে :

$$2\times({}_1H^1+{}_1H^1\rightarrow{}_1H^2+{}_1e^0) \qquad ({}_1e^0 = \text{পজিট্রন})$$

$$2\times({}_1H^2+{}_1H^1\rightarrow{}_2He^3)$$

$${}_2He^3+{}_2He^3\rightarrow{}_2He^4+{}_1H^1+{}_1H^1$$

মোট বিক্রিয়া : $${}_1H^1+{}_1H^1+{}_1H^1+{}_1H^1\rightarrow{}_2He^4+{}_1e^0+{}_1e^0$$

ইহা অতি মাত্রায় তাপ-উদ্‌গারী প্রক্রিয়া : 10,000 টন কয়লা পোড়াইলে যে শক্তি পাওয়া যায়, এক পাউণ্ড হাইড্রোজেনের এইরূপ রূপান্তরে তাহা অপেক্ষাও বেশী শক্তি বিমুক্ত হয়। এমন এক দিন অতি অবশ্যই আসিবে, হয়ত বা কয়েক কোটি বৎসর পরে, যখন সূর্যের সমগ্র হাইড্রোজেন হিলিয়ামে রূপান্তরিত হইয়া যাইবে এবং কোন মোটরগাড়ীর গ্যাসোলিনের সরবরাহ নিঃশেষ হইয়া গেলে উহা যেমন নিশ্চল হইয়া পড়ে, সমগ্র সৌরমণ্ডলীও তেমনি নিশ্চল, প্রাণহীন, শীতল অবস্থায় উপনীত হইবে।

প্রশ্নমালা

1. নিম্নলিখিত মৌলসমূহের পরমাণুর ইলেকট্রনীয় গঠন সম্পর্কে যাহা জান লিখ :—(i) পটাসিয়াম, (ii) ক্যালসিয়াম, (iii) অ্যালুমিনিয়াম, (iv) সিলিকন, (v) আর্সেনিক, ও (vi) অ্যাস্টাটিন।

2. পর্যায়সারণীতে কোন মৌলের অবস্থানের সহিত উহার ইলেকট্রনীয় গঠনের সম্পর্ক বিষয়ে যাহা জান লিখ।

3. পর্যায়সারণীর প্রথম দীর্ঘ পর্যায়ের অন্তর্ভুক্ত মৌলগুলির ইলেকট্রনীয় গঠন সম্বন্ধে আলোচনা কর।

4. হাইড্রোজেনের আইসোটাপ তিনটির নাম উল্লেখ কর এবং উহাদের ইলেকট্রনীয় গঠন আলোচনা কর। এই আইসোটোপগুলি কিভাবে পাওয়া যায় ?

5. বিভিন্ন উৎস হইতে প্রাপ্ত লেডের পারমাণবিক ওজন বিভিন্ন—এই তথ্যের তাৎপর্য্য আলোচনা কর।

6. বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজনের যে তালিকার সহিত আমরা পরিচিত আইসোটোপের কোনরূপ অস্তিত্ব না থাকিলে তাহার কিরূপ পরিবর্তন ঘটিত ?

7. সন্ধিগত মৌল কাহাকে বলে ? প্রথম সারির সন্ধিগত মৌল নামে অভিহিত স্ক্যাণ্ডিয়াম হইতে কপার পর্যন্ত মৌলগুলির সাধারণ বৈশিষ্ট্য কি ?

8. নিউক্লিয়ার বিভাজন বলিতে কি বুঝায় ? শক্তির উৎস হিসাবে এই ধরণের বিক্রিয়ার প্রয়োগ সম্পর্কে আলোচনা কর।

9. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(i) পারমাণবিক শক্তির শান্তিপূর্ণ ব্যবহার, (ii) সূর্যের সহিত নিয়ন্ত্রিত হাইড্রোজেন বোমার তুলনা।

অষ্টবিংশ অধ্যায়

যোজ্যতার ইলেকট্রনীয় তত্ত্ব
(Electronic Theory of Valency)

যোজ্যতার ইলেকট্রনীয় তত্ত্বের উৎপত্তি : পরমাণুর আভ্যন্তরীণ গঠনচিত্র সুস্পষ্ট না হওয়া পর্যন্ত যোজ্যতা সংক্রান্ত ধারণা অত্যন্ত অনুমানমূলক, অস্পষ্ট এবং অফলপ্রসূ ছিল। ইলেকট্রনীয় গঠন জানা যাইবার পর পদার্থের সংগঠক মূল এককসমূহের ভিত্তিতে রাসায়নিক সংযোগক্রিয়া ব্যাখ্যা করা সম্ভবপর হয় এবং যোজ্যতার ইলেকট্রনীয় তত্ত্বের উদ্ভব ঘটে। আয়নীয়, অর্থাৎ তড়িৎযোজী যৌগ এবং অনায়নীয়, অর্থাৎ সমযোজী যৌগের গঠন সংক্রান্ত ইলেকট্রনীয় তত্ত্ব সর্বপ্রথম উদ্ভাবন করেন যথাক্রমে বিজ্ঞানী কসেল (Kossel, 1916) ও লুইস (Lewis, 1916)। এই দুই ধরণের যৌগসমূহের বিভিন্ন বৈশিষ্ট্য এবং উহাদের গঠনে ইলেকট্রনের ভূমিকা নিয়ে আলোচনা করা হইয়াছে।

দুই প্রধান ধরণের রাসায়নিক যৌগ (Two Main Types of Chemical Compounds) **:** যে-বলের প্রভাবে বিভিন্ন পরমাণু পরস্পর সংবদ্ধ অবস্থায় থাকে, তাহা মূলতঃ পাঁচ প্রকার, যথা—

(1) **তড়িৎযোজ্যতা ;**

(2) (i) **সমযোজ্যতা ;**

(ii) **স্থানাংকিক সমযোজ্যতা ;**

(3) **ধাতব বন্ধন**—বিভিন্ন ধাতু ও আন্তঃ-ধাতব যৌগের ক্ষেত্রে এইরূপ বল কার্যকরী হইয়া থাকে। এই ধরণের কঠিন পদার্থে ধনাত্মক ধাতব আয়নগুলি মূলখণ্ডের বিভিন্ন কৌণিক বিন্দুতে অবস্থান করে এবং ইলেকট্রনগুলি ধনাত্মক আয়নসমূহের চতুষ্পার্শ্বে ইলেকট্রন-মেঘ (যাহাকে সাধারণতঃ ইলেকট্রন গ্যাস বলা হয়) সৃষ্টি করে। সুতরাং, এই দৃষ্টিভঙ্গী অনুসারে যে কোন ধাতব খণ্ডকে একটি মাত্র অণু বলিয়া গণ্য করা যাইতে পারে, কারণ গতিশীল ইলেকট্রন-মেঘটি একই সঙ্গে সকল ধনাত্মক আয়নের অধিকারের আওতাভুক্ত। এই গ্রন্থে ধাতব বন্ধন সম্পর্কে ইহার অধিক আর আলোচনা করা হইবে না।

(4) **হাইড্রোজেন বন্ধন** (৬১৬ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) ;

(5) **ভ্যান-ডার-ওয়াআলস্ বল** (৬৭ পৃষ্ঠা) এবং **কুলম্বীয় স্থির-বৈদ্যুতিক আন্তঃ-আণবিক বল।**

যোজ্যতা ইলেকট্রন (Valency Electrons) **:** রাসায়নিক বিক্রিয়াতে

পরমাণুর কেবলমাত্র সর্ববহিঃস্থ খোলকের (Shell-এর) ইলেকট্রনসমূহ অংশ গ্রহণ করে। বস্তুতঃপক্ষে, কোন পরমাণুর যোজ্যতা বা সংযোগ-ক্ষমতার জন্য দায়ী উহার সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রনগুলি এবং এই কারণে সর্ববহিঃস্থ খোলকের (অর্থাৎ, যে খোলকের প্রধান কোয়ান্টাম সংখ্যার মান সর্বাধিক) ইলেকট্রনগুলিকে বলা হয় যোজ্যতা ইলেকট্রন।

৫৮৫ পৃষ্ঠার তালিকায় নিম্নতম শক্তিস্তরে (Ground state) অবস্থানকালে বিভিন্ন মৌলের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে, Li পরমাণুর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস হইল $1s^2 2s^1$; সুতরাং, $2s^1$ ইলেকট্রনটি লিথিয়ামের যোজ্যতা ইলেকট্রন। অনুরূপভাবে, F পরমাণুর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস হইল $1s^2 2s^2 p^5$; সুতরাং প্রধান কোয়ান্টাম সংখ্যা $n=2$ খোলকস্থিত $2s^2 p^5$ সাতটি ইলেকট্রন ক্লোরিনের যোজ্যতা ইলেকট্রন। তালিকা হইতে লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, পর্যায়সারণীর প্রথম ২টি পর্যায়ের ক্ষেত্রে যে মৌল যে শ্রেণীর অন্তর্গত তাহার যোজ্যতা-ইলেকট্রনের সংখ্যাও তাহাই।

তড়িৎযোজ্যতা (অথবা, আয়নীয় বন্ধন*) [Electrovalency or Ionic Bond] : তড়িৎ-ধনাত্মক (Electro-positive) এবং তড়িৎ-ঋণাত্মক (electro-negative) মৌলের সংযোগে আয়নীয় যৌগ-এর উৎপত্তি হয়, এবং এই সংযোজনে যে প্রকার যোজ্যতা কার্যকরী হয় তাহাকে বলা হয় তড়িৎযোজ্যতা।

আয়নীয় যৌগের বৈশিষ্ট্য : জলে দ্রবণীয় আয়নীয় যৌগসমূহ তড়িৎ পরিবহনক্ষম ; ইহা হইতে বুঝা যায় যে, এইরূপ যৌগ আয়নের সমবায়ে গঠিত। যে সকল আয়নীয় যৌগ অদ্রবণীয় তাহাদের আয়নীয় প্রকৃতির প্রমাণ এই যে, উহারা বিগলিত অবস্থায় তড়িৎ পরিবহন সক্ষম। ইহা ব্যতীত, এক্স-রশ্মি পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, যে-কোন আয়নীয় যৌগের কেলাস তুলাংক পরিমাণ ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের সুশৃঙ্খল ঘনসংবদ্ধ বিন্যাসের ফলে উৎপন্ন। KCl, AgI, CaF_2, ইত্যাদি যৌগের সংকেত হইতে যদিও মনে হয় যে, উহারা নিস্তড়িৎ অণুর সমবায়ে উৎপন্ন, কিন্তু এক্স-রশ্মি পরীক্ষায় প্রমাণিত হইয়াছে এই ধরণের যৌগ প্রকৃতপক্ষে আয়নের সমবায়ে গঠিত। ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের মধ্যে তীব্র স্থিরবৈদ্যুতিক আকর্ষণ হেতু আয়নীয় যৌগের গলনাংক সাধারণতঃ যথেষ্ট বেশী হইয়া থাকে।

* লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, তড়িৎ যোজ্যতার ক্ষেত্রে প্রকৃত রাসায়নিক বন্ধনের কোনরূপ অস্তিত্ব নাই ; এই কারণে "আয়নীয় বন্ধন" নামকরণ বিশেষ সুষ্ঠু ও অর্থসহ নহে, এবং ইদানীং এই নাম বিশেষ ব্যবহৃত হয় না।

আয়নীয় যৌগের উৎপত্তির ইলেকট্রনীয় ব্যাখ্যা : আয়নীয় যৌগ যেহেতু আয়নের সমবায়ে গঠিত, অতএব নিস্তড়িৎ পরমাণু হইতে কি ভাবে আয়নের উৎপত্তি ঘটে তাহা সর্বাগ্রে বুঝা প্রয়োজন। যে নীতির ভিত্তিতে এইরূপ ঘটিয়া থাকে তাহাকে সাধারণতঃ 'যোজ্যতার অষ্টক সূত্র' (Octet Theory of Valency) বলা হয় ; এই সূত্র অনুযায়ী, অপেক্ষাকৃত হাল্কা ধরণের সকল পরমাণু ইলেকট্রন গ্রহণ বা বর্জন দ্বারা নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস প্রাপ্ত হইতে চেষ্টা করে। এই সূত্রটিকে 'অষ্টক' সূত্র নামকরণের কারণ এই যে, হিলিয়াম ব্যতীত সকল নিষ্ক্রিয় মৌলের সর্ববহিঃস্থ খোলকে আটটি ইলেকট্রন (s^2p^6) থাকে। এইরূপ ইলেকট্রনীয় বিন্যাস সবাধিক স্থায়ী বলিয়াই অন্যান্য সকল মৌল নিকটতম নিষ্ক্রিয় মৌলের (G oup 0) ইলেকট্রন বিন্যাসে উপনীত হইতে চেষ্টা করে।

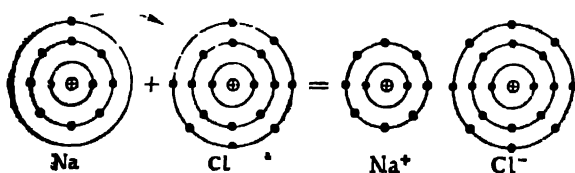



Fig. 133—সোডিয়াম ক্লোরাইড গঠন।

সোডিয়াম পরমাণুতে K-খোলক ও L-খোলক সম্পূর্ণ সম্পৃক্ত এবং সর্ববহিঃস্থ M কক্ষপথে একটিমাত্র ইলেকট্রন ($3s^1$ ইলেকট্রন) আছে। সুতরাং, নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাস অপেক্ষা সোডিয়াম পরমাণুতে একটি অতিরিক্ত ইলেকট্রন আছে এবং এই কারণে ইহা অতি সহজেই এই ইলেকট্রনটি বর্জন করিয়া নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাসের (নিয়ন) ইলেকট্রন বিন্যাসে উপনীত হইতে পারে। যে-কোন পরমাণু যেহেতু সামগ্রিকভাবে নিস্তড়িৎ, অতএব এইরূপ ইলেকট্রন বর্জনের ফলে সোডিয়াম পরমাণুটি এক একক ধনাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত Na^+ আয়নে পরিবর্তিত হইবে। অপরপক্ষে, ক্লোরিন পরমাণুর (2.8.7) সর্ববহিঃস্থ খোলকে সাতটি ইলেকট্রন আছে ; সুতরাং, ক্লোরিন পরমাণুটি সোডিয়াম পরমাণু হইতে বর্জিত এই ইলেকট্রনটি গ্রহণ করিয়া উহার সর্ববহিঃস্থ কক্ষপথ সম্পৃক্ত করিতে পারে, অর্থাৎ নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাস ক্রিপ্টনের অনুরূপ ইলেকট্রনীয় বিন্যাস লাভ করিতে পারে। এইভাবে ঋণাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত ক্লোরিন পরমাণু, অর্থাৎ ক্লোরাইড আয়ন Cl^- উৎপন্ন হয়। পারস্পরিক ইলেকট্রন আদানপ্রদানক্রিয়া 133 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে।

বিপরীত তড়িতান্বিত আয়নের মধ্যে পারস্পরিক স্থিরবৈদ্যুতিক আকর্ষণ

হেতু সোডিয়াম আয়ন ও ক্লোরাইড আয়নগুলি পরস্পর সুনির্দিষ্ট বিন্যাসে সজ্জিত হইয়া সোডিয়াম ক্লোরাইডের কেলাস উৎপন্ন করে। সোডিয়াম ক্লোরাইডের যে-কোন কেলাসে যেহেতু সমসংখ্যক Na^+ ও Cl^- আয়ন থাকে, অতএব সম্পূর্ণ যুক্তিসঙ্গত ভাবেই উহার সংকেত লেখা যাইতে পারে Na^+Cl^- (অথবা শুধু NaCl) কিন্তু ইহার অর্থ এই নহে যে, কেলাসটিতে Na^+Cl^- অথবা NaCl অণুর কোনরূপ অস্তিত্ব আছে। বস্তুতঃপক্ষে, সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসে প্রত্যেকটি সোডিয়াম আয়ন পরস্পর লম্ব তিন দিকে ছয়টি ক্লোরাইড আয়ন দ্বারা আকর্ষিত হইতেছে এবং ক্লোরাইড আয়নগুলির ক্ষেত্রে অনুরূপ অবস্থা বিদ্যমান। এই ধরণেব তীব্র সুষম আকর্ষণ বলেব জন্যই সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসেব গলনাংক ও ঘনত্ব এত অধিক হইয়া থাকে (১০৫ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, কোন নিস্তড়িৎ পরমাণু হইতে উৎপন্ন ধনাত্মক আয়নের আকাব সাধারণতঃ পরমাণুটি অপেক্ষা কম হইয়া থাকে, কারণ ধনাত্মক তড়িৎ-আধান হইবার ফলে ইলেকট্রনগুলি অপেক্ষাকৃত অধিক মাত্রায় ভিতরের দিকে আকর্ষিত হয়। অপরপক্ষে, ইলেকট্রনের পারস্পরিক বিকর্ষণের ফলে ঋণাত্মক আয়ন নিস্তড়িৎ পরমাণু অপেক্ষা সাধারণতঃ কিছু বৃহদাকার হইয়া থাকে। এই কাবণেই সাধারণভাবে লক্ষ্য করা যায় যে, অ্যানায়ন সচরাচর ক্যাটায়ন অপেক্ষা বড (১০১ পৃষ্ঠাব 31 নং চিত্র এবং উল্লিখিত 133 নং চিত্র দ্রষ্টব্য)।

$$\dot{Na} + :\dot{S}\cdot + \dot{Na} \qquad [Na]^{+}\,[:S:]^{=}\,[Na]^{+}$$

$$:\dot{Cl}: + Be + :\dot{Cl}: \qquad [:Cl:]^{-}\,[Be]^{++}\,[:Cl:]^{-}$$

$$\ddot{Mg} + :S: \rightarrow [Mg]^{++}\,[:S:]^{=}$$

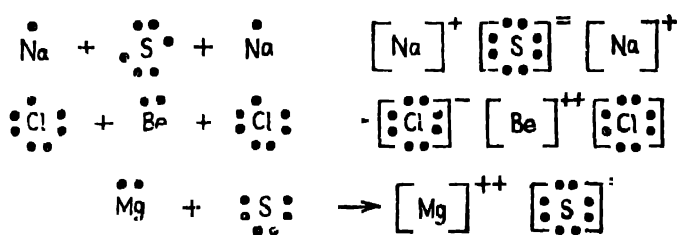



Fig. 134—তড়িৎযোজ্যতার উদাহরণ।

সহজেই বুঝা যায় যে, তড়িৎযোজী যৌগ গঠনকালে যে পরমাণু হইতে ইলেকট্রন বর্জিত হয় তাহার আয়নায়ন বিভব অপেক্ষাকৃত কম হইতে হইবে এবং বর্জিত ইলেকট্রনটি যে পরমাণু কর্তৃক গৃহীত হয় তাহার ইলেকট্রন-বন্ধুতা অপেক্ষাকৃত বেশী হইতে হইবে। সুতরাং, পর্যায়সারণীর বামপার্শ্বস্থিত কোন মৌল, অর্থাৎ তড়িৎধনাত্মক (electro-positive) এবং দক্ষিণপার্শ্বস্থিত কোন মৌল, অর্থাৎ তড়িৎঋণাত্মক (electro-negative) এই দুই প্রকার মৌলেব সংযোগে, যথা ক্ষার-ধাতুর সহিত হ্যালোজেনের পারস্পরিক সংযোগে উৎপন্ন যৌগসমূহ সাধারণতঃ

তড়িৎযোজী ধরণের হইয়া থাকে। উপরোক্ত আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায়, সোডিয়াম এবং সোডিয়ামের অনুরূপ ইলেকট্রনীয় বিন্যাস বিশিষ্ট অন্যান্য ক্ষারধাতুসমূহের যোজ্যতার মান কেন এক, হ্যালোজেন সমূহের যোজ্যতা কেন এক এবং সোডিয়াম ক্লোরাইড কেন আয়নীয় যৌগ।

দ্বিতীয় শ্রেণীর অন্তর্ভূক্ত বেরীলিয়াম, ম্যাগনেসিয়াম, ক্যালসিয়াম ইত্যাদি ধাতুর পরমাণুর সর্ববহিঃস্থ খোলকে আছে দুইটি ইলেকট্রন যাহা যে কোন তড়িৎ-ঋণাত্মক পরমাণুর আংশিক-পূর্ণ সর্ববহিঃস্থ কক্ষপথে প্রদান করিলে এই মৌলগুলি নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রন বিন্যাস পাইতে পারে ; উপরোক্ত মৌলদের ধনাত্মক যোজ্যতার মান দুই হইবার ইহাই মূল কারণ। 134 নং চিত্রে Na_2S, $BeCl_2$ ও MgS-এর এইরূপ ইলেকট্রনীয় গঠনপদ্ধতি দেখানো হইয়াছে।

তড়িৎযোজ্যতার অতি উচ্চ মান (High Values of Electrovalency) **:** কোন পরমাণু হইতে এক-একটি ইলেকট্রন গ্রহণ বা বর্জনের ফলে যেহেতু এক একক তড়িৎআধানের উৎপত্তি ঘটে, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, কোন পরমাণু কর্তৃক পর্যায়ক্রমিক ভাবে একাধিক ইলেকট্রন গৃহীত বা বর্জিত হওয়া ক্রমশঃ অপেক্ষাকৃত অধিক কষ্টকর হইয়া পড়ে। এই কারণেই অধিক তড়িৎআধানবিশিষ্ট (ধরা যাক, দুই বা তিন একক অপেক্ষা অধিক) সরল ধরণের আয়ন সাধারণতঃ খুবই কম দেখা যায়। অবশ্য, এই বিষয়ে পরমাণুর আকারেরও যথেষ্ট গুরুত্ব-পূর্ণ ভূমিকা আছে। পরমাণু যত ক্ষুদ্রাকার হইবে ইলেকট্রনের উপর নিউক্লিয়ার আকর্ষণও তত বেশী হইবে এবং ইলেকট্রন বিমুক্ত করিয়া ধনাত্মক আয়ন উৎপন্ন করা অপেক্ষাকৃতভাবে তত কঠিন হইবে। এই কারণেই প্রথম হ্রস্ব পর্যায়ের প্রথম দুইটি মৌল Li ও Be-এর ধনাত্মক তড়িৎযোজ্যতার মান যথাক্রমে এক ও দুই, কিন্তু পরবর্তী মৌল বোরন আদৌ তড়িৎযোজী নহে। এই একই কারণে দ্বিতীয় হ্রস্ব পর্যায়ের প্রথম তিনটি মৌল Na, Mg ও Al সরল ধনাত্মক আয়ন গঠন করে, কিন্তু চার একক ধনাত্মক তড়িৎআধান বিশিষ্ট সিলিকন অজ্ঞাত।

ঋণাত্মক আয়নের ক্ষেত্রে ইহার বিপরীত যুক্তি প্রযোজ্য। ক্ষুদ্রতর ঋণাত্মক আয়নের ক্ষেত্রে ইলেকট্রনের উপর নিউক্লিয়াসের আকর্ষণ বল অপেক্ষাকৃতভাবে বেশী হওয়ার দারুণ উচ্চ বৃহদাকার আয়ন অপেক্ষা অধিকতর স্থায়ী হইয়া থাকে। এই কারণেই ফ্লুয়োরিন অতি অনায়াসে F^- আয়ন গঠন করে, অক্সিজেনের ক্ষেত্রে অপেক্ষাকৃত কষ্টসাধ্য হইলেও কোন কোন যৌগে O^{--} আয়নের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়, কিন্তু নাইট্রোজেন তিন একক ঋণাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত আয়ন আদৌ গঠন করে না।

নিষ্ক্রিয় গ্যাস অপেক্ষা ভিন্নরূপ গঠনবিশিষ্ট আয়ন (Ions without Inert Gas Structure) : যদিও অধিকাংশ আয়নেরই ইলেকট্রনীয় বিন্যাস কোন-না-কোন নিষ্ক্রিয় গ্যাসের অনুরূপ, কিন্তু এমন অনেক আয়ন আছে যাহাদের গঠন নিষ্ক্রিয় গ্যাস অপেক্ষা ভিন্নরূপ ; এই ধরণের সকল আয়নই ক্যাটায়ন। ৫৮৫ পৃষ্ঠায় প্রদত্ত তালিকাটি লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে, স্ক্যাণ্ডিয়াম হইতে কপার পর্যন্ত প্রথম সন্ধিগত মৌলগুলির দুই বা ততোধিক তড়িৎআধান-বিশিষ্ট ধনাত্মক আয়নগুলির কোনটিরই ইলেকট্রনীয় বিন্যাস নিষ্ক্রিয় গ্যাসের অনুরূপ নহে ; যথা, সুস্থায়ী Cr^{+++} আয়নের সর্ববহিঃস্থ $3d$-উপ-খোলকে মাত্র তিনটি ইলেকট্রন রহিয়াছে। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এই ধরণের আয়ন, বিশেষতঃ সন্ধিগত মৌলসমূহের আয়নের ক্ষেত্রে অজানা ধরণের এমন কোন প্রকার বল অবশ্যই ক্রিয়াশীল যাহার উপর এই প্রকার আয়নের স্থায়িত্ব ও যোজ্যতার মানের পরিবর্তনশীলতা নির্ভর করে।

সমযোজ্যতা (Covalency or Shared Electron Pair Bond) : এক বা একাধিক জোড়া ইলেকট্রন একই সঙ্গে দুইটি পরমাণুর অধিকারের আওতায় থাকিলে যে প্রকার রাসায়নিক বন্ধনের উৎপত্তি ঘটে তাহাকে বলা হয় সমযোজী বন্ধন এবং যে সকল যৌগে এই জাতীয় বন্ধন থাকে তাহাদের বলা হয় সমযোজী যৌগ। সমযোজী বন্ধন সংক্রান্ত ধারণার উদ্ভাবন করেন বিজ্ঞানী জি. এন. লুইস (1916)।

(i) **সমযোজী যৌগের বৈশিষ্ট্য :** কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত অবস্থায় অথবা বিশুদ্ধ তরল অবস্থায় সমযোজী যৌগসমূহ সাধারণতঃ তড়িৎ-অপরিবাহী। এক্স-রশ্মি দ্বারা সমযোজী যৌগের কেলাস পরীক্ষা করিয়া দেখা গিয়াছে যে, যে মূলখণ্ড এককের সুবিন্যস্ত ত্রিমাত্রিক সমবায়ে এই ধরণের কেলাস গঠিত, তাহা তড়িৎপ্রশম, এবং এই কারণে আয়নীয় কেলাস অপেক্ষা এই ধরণের কেলাসের রাসায়নিক বন্ধন অনেক কম শক্তিশালী। ইহার ফলে আয়নীয় যৌগ অপেক্ষা সমযোজী যৌগের গলনাংক অপেক্ষাকৃত কম হইয়া থাকে। যে সকল সমযোজী যৌগে কেবলমাত্র সমযোজী বন্ধন আছে, তাহার কয়েকটি বিশেষ উদাহরণ হইল মিথেন, কার্বন টেট্রাক্লোরাইড, বেঞ্জিন, ইথাইল অ্যালকোহল, সালফার হেক্সাক্লোরাইড, ক্লোরিন মনোক্সাইড, ইত্যাদি। সমযোজী যৌগ জৈব ও অজৈব দুই-ই হইতে পারে, কিন্তু প্রায় যাবতীয় আয়নীয় যৌগই অজৈব।

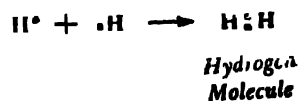
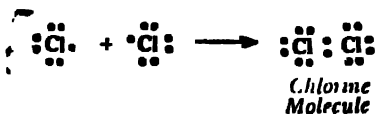
লক্ষ্য করিতে হইবে যে, কোন কোন আয়নীয় যৌগের সংগঠক আয়ন পরস্পর সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ একাধিক পরমাণুর সমষ্টি হইতে পারে ; যথা, $NH_4^+NO_3^-$, $Na^+ClO_4^-$, $K_4^+[Fe(CN)_6]^{4-}$ ইত্যাদি আয়নীয় যৌগের NH_4^+, NO_3^-, ClO_4^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$-আয়নগুলির সংগঠক পরমাণুসমূহ পরস্পর সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ।

(ii) **সমযোজী বন্ধন গঠনের ইলেকট্রনীয় ব্যাখ্যা :** সহজেই বুঝা যাইতে পারে যে, কেবলমাত্র পরস্পর বিপরীত ধর্মী দুইটি পরমাণু, যথা Na ও

F-এর মধ্যে রাসায়নিক সংযোগের ফলে NaF-এর ন্যায় আয়নীয় যোগ গঠনকালেই তড়িৎযোজ্যতা কার্যকরী হইতে পারে। কিন্তু অধিকাংশ যৌগই অনায়নীয় এবং এমন ধরণের পরমাণুর সংযোগে গঠিত যাহাদের তড়িৎ-ঋণাত্মকতা (electronegativity) পরস্পর সমান বা প্রায় সমান। এই ধরণের যৌগ স্পষ্টতঃই তড়িৎযোজ্যতার ভিত্তিতে গঠিত হইতে পারে না এবং ইহাদের গঠন সংক্রান্ত কলাকৌশল অবশ্যই ভিন্ন প্রকার। উদাহরণস্বরূপ, দুইটি ফ্লুয়োরিন পরমাণুর পারস্পরিক সংযোগে F_2 অণু গঠিত হয়, কিন্তু স্পষ্টতঃ বুঝা যায় যে, এই ক্ষেত্রে পরমাণু দুইটির মধ্যে ইলেকট্রন আদানপ্রদান ঘটা সম্ভব নহে। এই সমস্যা সমাধানের উদ্দেশ্যে লুইস (G. N. Lewis) এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, দুইটি পরমাণুর মধ্যে কেবলমাত্র পারস্পরিক ইলেকট্রন আদানপ্রদানের ফলেই যে উহারা নিকটতম স্থায়ী ইলেকট্রনীয় বিন্যাসে (অর্থাৎ, নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রনীয় বিন্যাসে) উপনীত হইতে পারে তাহা নহে, পরমাণু দুইটির মধ্যে এক বা একাধিক জোড়া ইলেকট্রন ভাগাভাগি হইবার ফলেও এইরূপ ঘটিতে পারে।

উদাহরণস্বরূপ, ধরা যাক, দুইটি ক্লোরিন পরমাণুর প্রত্যেকটিই উহার সর্ববহিঃস্থ খোলকে আটটি ইলেকট্রন লাভ করিয়া আর্গনের ইলেকট্রনীয় বিন্যাসে উপনীত হইতে চেষ্টা করিতেছে, কিন্তু পারস্পরিক ইলেকট্রন আদানপ্রদানের ফলে এইরূপ হওয়া সম্পূর্ণ অসম্ভব, কারণ পরমাণু দুইটির প্রত্যেকটিতেই মাত্র সাতটি করিয়া যোজ্যতা ইলেকট্রন আছে। কিন্তু সহজেই বুঝা যাইতে পারে যে, প্রত্যেকটি পরমাণুর একটি ইলেকট্রন লইয়া গঠিত এক জোড়া ইলেকট্রন যদি একই সঙ্গে দুইটি পরমাণুর অধিকারের আওতাভুক্ত হয় (চিত্র দ্রষ্টব্য), তাহা হইলে সর্বমোট ইলেকট্রনসংখ্যা যদিও মাত্র চৌদ্দ, কিন্তু ইলেকট্রন জোড়া এইভাবে ভাগাভাগি হইবার ফলে প্রতিটি পরমাণুরই সর্ববহিঃস্থ খোলকে (Shell) আটটি ইলেকট্রনের অস্তিত্ব আছে মনে করা যাইতে পারে। অনুরূপভাবে, হাইড্রোজেন অণুতে এক জোড়া ইলেকট্রন দুইটি পরমাণুর মধ্যে থাকিয়া পরস্পরের সংযোগ ঘটায় এবং প্রতিটি হাইড্রোজেন পরমাণুই হিলিয়মের (নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাস) ইলেকট্রনীয় বিন্যাস প্রাপ্ত হয়।

:Cl· + ·Cl: ⟶ :Cl:Cl:
Chlorine Molecule

H· + ·H ⟶ H:H
Hydrogen Molecule

যে ইলেকট্রন জোড়ার উপর এইভাবে একই সঙ্গে দুইটি পরমাণু অধিকার বিস্তার করে তাহাই হইলে সমযোজী বন্ধন এবং এই ধরণের যোজ্যতাকে

বলা হয় সমযোজ্যতা। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সমযোজী বন্ধনের উৎপত্তির মূল কারণ হইল প্রত্যেকটি পরমাণুর উহার সর্ববহিঃস্থ খোলকে আটটি (হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে দুইটি) ইলেকট্রন লাভ করিবার প্রবণতা, কারণ এইভাবে যে অণু গঠিত হয়, তাহা সংগঠক পরমাণু দুইটির তুলনায় অপেক্ষাকৃত নিম্নতর শক্তিস্তরে অবস্থিত। আরও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, দুইটি ভিন্ন পরমাণুর মধ্যে যে ইলেকট্রন জোড়া সমযোজী বন্ধন ঘটায় তাহার উপর যে দুইটি পরমাণুই সমানভাবে অধিকার বিস্তার করে তাহা নহে, ইলেকট্রন জোড়াটির উপর অধিক তড়িৎ-ঋণাত্মক (electronegative) পরমাণুটি বেশী প্রভাব বিস্তার করে, এবং ইহার ফলেই রাসায়নিক বন্ধনের সমাবর্তক প্রকৃতির উদ্ভব ঘটে। বস্তুতঃপক্ষে, সমযোজ্যতা ও তড়িৎযোজ্যতা দুইটি প্রান্তিক সীমায় অবস্থিত এবং উহাদের অন্তর্বর্তী সকল মাত্রার আংশিক আয়নীয় প্রকৃতির অস্তিত্ব আছে (৬১২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

সাধারণতঃ জৈব যৌগসমূহ সমযোজী ; অবশ্য কোন কোন অজৈব যৌগও সমযোজী হইতে পারে। বিশুদ্ধ সমযোজ্যতার কয়েকটির সরল উদাহরণ নিম্নে চিত্রের সাহায্যে দেখানো হইল :—

```
    H           H   H        :Cl:              H        H:Cl:
    ..          ..  ..     .. .. ..            ..          ..
  H:C:H         C::C      :Cl:C:Cl:           H:N:      Hydrogen chloride
    ..          ..  ..     .. .. ..            ..
    H           H   H        :Cl:              H        :N:::N:

  Methane
```

মিথেন কার্বন পরমাণুটি চারটি হাইড্রোজেন পরমাণুর সহিত চার জোড়া ইলেকট্রন-ভাগাভাগি করিয়া নিজের সর্ববহিঃস্থ খোলক (Shell) আটটি ইলেকট্রন দ্বারা সম্পৃক্ত করিয়া লয়। প্রত্যেকটি হাইড্রোজেন পরমাণু এক জোড়া ইলেকট্রনের উপর অধিকার বিস্তার করে এবং এইভাবে উহার সর্ববহিঃস্থ K-Shell দুইটি ইলেকট্রন দ্বারা সম্পৃক্ত হইবার ফলে উহা হিলিয়ামের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস প্রাপ্ত হয়। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, ইলেকট্রন ভাগাভাগি সর্বদা জোড়ায় ঘটিয়া থাকে এবং প্রত্যেক জোড়া ইলেকট্রন তথাকথিত এক-একটি রাসায়নিক বন্ধনের সহিত তুলনীয়। সুতরাং, দ্বি-বন্ধন অর্থাৎ চারটি ইলেকট্রনের ভাগাভাগি বুঝিতে হইবে (যেমন, ইথিলীনে) এবং ত্রি-বন্ধন সাধারণতঃ নির্দেশ করা হয় তিন জোড়া অর্থাৎ ছয়টি ইলেকট্রন পরস্পর ভাগাভাগি দ্বারা (যেমন, নাইট্রোজেন অণুর ক্ষেত্রে)। লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে NO, NO_2, ClO_2, ইত্যাদি নিতান্তই স্বল্পসংখ্যক ব্যতিক্রম ব্যতীত প্রায় সকল রাসায়নিক যৌগেই যুগ্মসংখ্যক ইলেকট্রন থাকে এবং

বস্তুতঃপক্ষে এই উল্লেখযোগ্য তথ্যটি লক্ষ্য করিয়াই লুইস সমযোজ্যতাসংক্রান্ত তত্ত্বটি উদ্ভাবনে প্রয়াসী হন।

(iii) **দুইটি পারমাণবিক কক্ষকের পরস্পর অধিরোপণের ফলে সমাযোজী বন্ধনের উৎপত্তি** (Covalent Bond as Overlapping of Two Atomic Orbitals) : পূর্ববর্তী আলোচনা হইতে দেখা গিয়াছে যে, সমযোজী বন্ধন বলিতে বুঝায় এক জোড়া ইলেকট্রন, যাহার এক-একটি মূলতঃ আসিয়াছে সংযুক্ত পরমাণু দুইটির প্রত্যেকটি সর্ববহিঃস্থ খোলক হইতে। সুতরাং, দুইটি পরমাণুর দুইটি পারমাণবিক কক্ষক যদি এমনভাবে অধিরোপিত (overlapped) হয় যাহাতে উৎপন্ন কক্ষকটি আংশিকভাবে উভয় পরমাণুরই অঙ্গীভূত হয়, তাহা হইলে তাহাকে বলা হয় সমযোজী বন্ধন ; এই দুইটি ইলেকট্রনের ঘূর্ণন-দিক অবশ্যই পরস্পর বিপরীত হইতে হইবে (৫৮২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। সুতরাং, জ্যামিতিক ভাষায় বলা যাইতে পারে যে, **পরস্পর বিপরীত দিকে ঘূর্ণ্যমান এক জোড়া ইলেকট্রনের পারস্পারিক আংশিক অধিরোপণের ফলে সমযোজী বন্ধনের উদ্ভব ঘটে।** উদাহরণস্বরূপ, দুইটি হাইড্রোজেন পরমাণুর দুইটি 1s

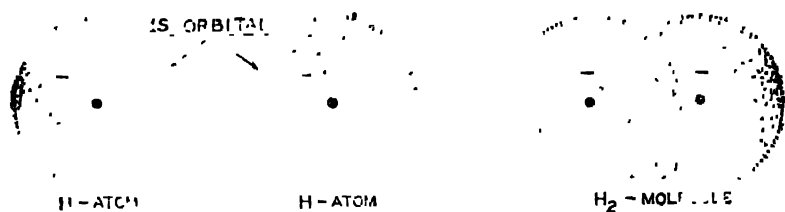



Fig. 135—দুইটি পারমাণবিক কক্ষকের অধিরোপণের দ্বারা H_2-র গঠন।

ইলেকট্রনের পরস্পর অধিরোপণের ফলে H_2 অণুর উৎপত্তি ঘটে এবং এই কারণে এই সমযোজী বন্ধনকে বলা হয় *s-s* বন্ধন। কিন্তু H_2O-এর ক্ষেত্রে প্রত্যেকটি O-H বন্ধনের ইলেকট্রন জোড়াটির একটি হইল হাইড্রোজেনের *s* ইলেকট্রন ও অপরটি অক্সিজেনের *p* ইলেকট্রন, এবং এই কারণে এই বন্ধনকে বলা হয় *s-p* বন্ধন। সমযোজী বন্ধন বহু বিভিন্ন প্রকার হইতে পারে এবং অধিরোপিত কক্ষকদ্বয়ের প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল, এবং কোন্ অণুতে কি প্রকার সমযোজী বন্ধন উপস্থিত তাহা দ্বারা অণুটির বিভিন্ন ধর্ম স্থিরীকৃত হইয়া থাকে। আণবিক আকৃতি এই ধরণের একটি ধর্ম এবং সমযোজী বন্ধনের প্রকৃতি ও অণুর আকৃতির পারস্পরিক সম্পর্ক নিম্নে আলোচনা করা হইল।

আণবিক আকৃতি (Shape of Molecules) : অণুর আকৃতির উপর বন্ধনের প্রকৃতির প্রভাব বুঝিতে হইলে বিভিন্ন প্রকার কক্ষকের নিজস্ব জ্যামিতিক আকৃতি

সর্বাগ্রে জানা প্রয়োজন। *s*-কক্ষক কমলালেবুর খোসার ন্যায় নিউক্লিয়াসের চতুষ্পার্শ্বে প্রতিসম গোলকের আকারে বিস্তৃত (135 নং চিত্র)। সুতরাং, *s*-কক্ষক ঘটিত বন্ধনের কোন নির্দিষ্ট দিকে প্রসারিত হওয়া সম্ভব নহে। *p*-কক্ষক তিনটি (p_x, p_y, p_z) পরস্পর সমকোণে স্থাপিত তিনটি ডাম্বেলের ন্যায় আকৃতিবিশিষ্ট (136 নং চিত্র দ্রষ্টব্য)। সুতরাং, একাধিক *p*-কক্ষকের ব্যবহারে উৎপন্ন যে-কোন অণু অবশ্যই অ-সরলরৈখিক ধরণের হইতে হইবে। 137 নং চিত্র লক্ষ্য করিলে সহজেই বুঝা যাইবে যে H_2O অণুর আকৃতি এই কারণেই সরলরৈখিক ধরণের হয় না। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, হাইড্রোজেনের *s*-কক্ষকের সহিত অক্সিজেনের একটি *p*-কক্ষকের অধিরোপণের ফলে যে কক্ষকটি উৎপন্ন হয় তাহার আকৃতির কিছুটা বিকৃতি ঘটে; 137 নং চিত্রে ইহার মোটামুটি একটি আভাস দেওয়া হইয়াছে। জলের অণুতে *s-p* বন্ধনের উপস্থিতির ফলে উহা সরলরৈখিক আকৃতিবিশিষ্ট হইতে পারে না। (লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে ত্রি-পরমাণুক অণু CO_2 কিন্তু সরলরৈখিক)।

Fig. 136—তিনটি *p*-কক্ষক।

p-কক্ষক তিনটি যেহেতু পরস্পর সমকোণে বিস্তৃত, অতএব জলের অণুর O-H বন্ধন দুইটি পরস্পর সমকোণে প্রসারিত হওয়া উচিত; কিন্তু বিভিন্ন পরীক্ষায়

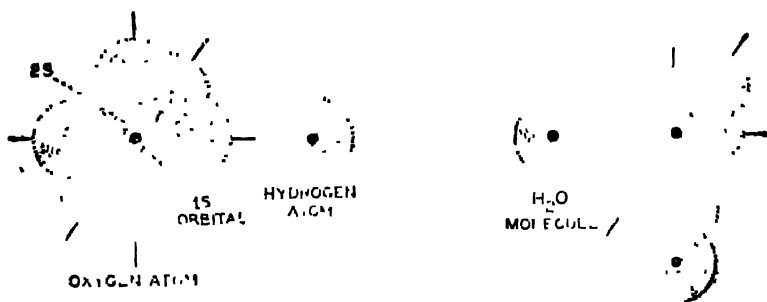



Fig. 137—H_2O পরমাণুর গঠন।

দেখা গিয়াছে যে OH বন্ধনদ্বয়ের মধ্যবর্তী কোণের মান মোটামুটিভাবে 104°।

সম্ভবতঃ আংশিক আয়নায় H-পরমাণুদ্বয়ের মধ্যে পারস্পরিক বিকর্ষণের ফলেই এইরূপ ঘটিয়া থাকে। অবশ্য উপরোক্ত আলোচনায় বিষয়টির যেরূপ ব্যাখ্যা দেওয়া হইয়াছে তাহা অতিমাত্রায় সরলীকৃত। প্রকৃতপক্ষে, বিভিন্ন কক্ষকের মধ্যে অধিক্রমণ (hybridisation) প্রক্রিয়া এবং ইলেকট্রনের অনির্দিষ্ট অবস্থানের (delocalization of electrons) ফলে বিষয়টি মূলতঃ অপেক্ষাকৃত জটিল। অবশ্য, H_2S, H_2Se ও H_2Te-এর বন্ধন-কোন্ (valency angle) তত্ত্বগত মান 90°-এর খুবই নিকটবর্তী।

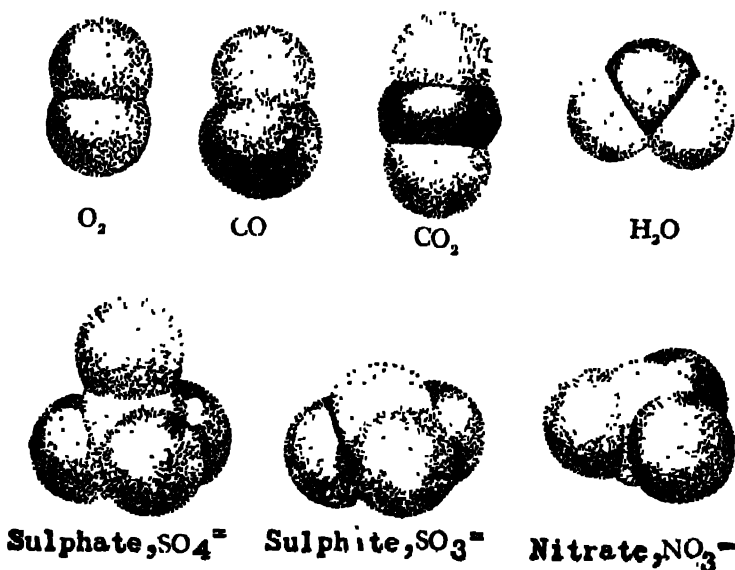



Fig. 138—কয়েকটি পরমাণু ও আয়নের আকৃতি।

138 নং চিত্রে কয়েকটি অণু ও আয়নের আকৃতি দেখানো হইয়াছে SO_4^{2-} ও SO_3^{2-} পিরামিডের ন্যায় আকৃতিবিশিষ্ট এবং NO_3^- আয়ন সমতলীয় ত্রিভুজাকৃতি। এইরূপ আকৃতি জানা গিয়াছে এক্স-রশ্মি ও ইলেকট্রন বিচ্ছুরণ পরিমাপ দ্বারা। বিভিন্ন অণু বা আয়নের আকৃতি সম্পর্কে একটি অতাত্ত্বিক নিয়ম আছে যে, যে সকল অণুর কেন্দ্রবর্তী পরমাণুর অন্ততঃ এমন এক জোড়া ইলেকট্রন আছে যাহা বন্ধন গঠনে ব্যবহৃত নহে, তাহারা AX_2-এর ক্ষেত্রে ত্রিভুজাকৃতি এবং AX_3-এর ক্ষেত্রে কৌণিক পিরামিডের ন্যায় আকৃতিবিশিষ্ট।

বিভিন্ন কক্ষকের অধিক্রমণ (Hybridisation) : একটি 2*s* ও তিনটি 2*p* কক্ষক কার্বনের চারটি যোজ্যতার জন্য দায়ী। ইহারা আলাদাভাবে সক্রিয় হইলে কার্বনের তিনটি যোজ্যতা একই প্রকারের হইবে এবং একটি অন্যরকম হইবে

অর্থাৎ, চারটি যোজ্যতা সমতুল্য হইবে না। কিন্তু আমরা জানি যে, কার্বনের চারটি যোজ্যতাই সর্বপ্রকারে সমতুল্য। কোয়াণ্টাম বলবিদ্যা ইহার কারণ নির্দেশ করে এই যে, কার্বনের একটি $2s$ ও তিনটি $2p$ কক্ষকের শক্তিস্তর খুবই কাছাকাছি হওয়ায় ইহাদের wave function পরস্পর মিশিয়া যাইয়া আরও স্থায়ী ধরণের চারটি সমতুল্য wave function-এর সৃষ্টি হয়; ইহাকে অধিক্রমণ বা Hybridisation বলা হয় এবং এই ক্ষেত্রে sp^3 hybridisation হইয়াছে বলা হয়। এই অধিক্রমণের ফলে চারটি যোজ্যতাই সমতুল্য হইয়া যায়, এবং যোজ্যতাগুলি নিয়মিত চতুস্তলকের চারটি কোণের দিকে সক্রিয় হয়। এইরূপ হাইব্রিড কক্ষকের সৃষ্টি প্রায়শঃ হয় এবং আরও দুইটি উদাহরণ নীচে আলোচনা করা হইল।

বস্তুতঃপক্ষে, Be পরমাণুর যোজ্যতা-ইলেকট্রনের বিন্যাস হইল $2s^2$। কিন্তু এই অবস্থায় s—কক্ষকটি ভর্তি ; সুতরাং যোজ্যতার জন্য একটি ইলেকট্রনকে $2p$—কক্ষকে উন্নীত করিতে হইবে ; অর্থাৎ $2s^1\ 2p^1$ হইবে। এই শক্তিস্তর দুইটি খুবই কাছাকাছি সুতরাং দুইটি সমতুল্য hybrid orbital (sp hybrid) সৃষ্টি হয়। তত্ত্বীয় বিচার দ্বারা দেখান যায় এইরূপ hybrid orbital সরলরৈখিক হয়, সুতরাং $BeCl_2$ অণুটি সরলরৈখিক হইবে এবং X-ray পরীক্ষা দ্বারা তাহাই দৃষ্ট হয়। ঠিক একই কারণে BF_3, $B(CH_3)_3$, ইত্যাদি $2s\ 3p_x\ 2p_y$ অর্থাৎ sp^2 – hybridization-এর ফলে সৃষ্ট হয় এবং এক্ষেত্রে তত্ত্বীয় বিচারে অণুটি ত্রিকোণ। পরীক্ষালব্ধ ফলাফল ইহার অনুকূল। বহুপ্রকার যৌগের আকৃতি কোয়াণ্টাম তত্ত্বের এই প্রকার সরল প্রয়োগ দ্বারা জানা সম্ভব হইয়াছে।

AX_2, AX_3 এবং AX_4 যৌগের আকৃতি

অধিক্রমণ কক্ষক, Hybrid orbital (সংকেত)	অণুর আকৃতি	উদাহরণ
sp	সরল রৈখিক (Linear)	$FeCl_2$
sp^2	সমতলীয় ত্রিকোণ (Trigonal plane)	BF_3, BeC_3, $B(CH3)_3$
sp^3	চতুস্তলীয় (Tetrahedral)	CCl_4, CH_4

স্থানাংকিক সমযোজ্যতা (Co-ordinate Covalency) : উপরে যে ধরণের সমযোজ্যতা সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে তাহা ভিন্ন অপর এক ধরণের সমযোজ্যতা আছে ; ইহাকে বলা হয় স্থানাংকিক সমযোজ্যতা। ইহাকে **অর্দ্ধ-মেরুক বন্ধনী বা সম্প্রদান বন্ধনী** (Semipolar or Dative Bond)-ও বলা হয়। এই ক্ষেত্রে দুইটি পরমাণুর মধ্যে সংযোগসাধনকারী ইলেকট্রন জোড়ার দুইটি ইলেকট্রনই

S^{--}-ion + 4 Oxygen atom → [SO_4^{--}-ion]

Carbon dioxide (linear)

(Trimethylamine oxide)

Hydroxyl Ion

Water (Triangular molecule)

Carbon monoxide

Sulphur Dichloride

Ammonia (pyramidal)

Ammonium Ion (tetrahedron)

Phosphorus trichloride

(Chloric Acid)

Acetylene (Linear molecule)

Hydrogen cyanide (Linear molecule)

Hydrogen Sulphide

(Sulphurous Acid)

Boric Acid

Ethylene (planar molecule)

Chlorine dioxide

Orthosilicic Acid

Fig. 139—কয়েকটি সমযোজী অণুর ইলেকট্রনীয় সংকেত

(ক্লোরিন ডাইঅক্সাইড অণুর মোট ইলেকট্রন সংখ্যা অযুগ্ম ; এই অণুর তিনটি সম্ভবপর সংস্পন্দন রূপ দেখানো হইয়াছে ; অণুটির প্রকৃত অবস্থা এই তিনটি রূপের সংস্পন্দন সংকর resonance hybrid)।

মূলতঃ একটি পরমাণু হইতে উদ্ভূত; সাধারণতঃ জটিল যৌগে এই ধরণের যোজ্যতার সাক্ষাৎ পাওয়া যায়। সালফেট আয়ন, SO_4^{--}, ইহার একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত, এই আয়নে অক্সিজেন পরমাণুগুলি কেন্দ্রবর্তী সালফার পরমাণুর সহিত স্থানাংকিক সমযোজ্যতা দ্বারা সংযুক্ত (৬১০ পৃষ্ঠা)।

৬১০ পৃষ্ঠায় কয়েকটি অক্সিঅ্যাসিডের ক্ষেত্রে স্থানাংকিক সমযোজ্যতার কয়েকটি উদাহরণ দেওয়া হইয়াছে; লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে, স্থানাংকিক সমযোজ্যতাকে তীর চিহ্নিত রেখা দ্বারা এবং সাধারণ সমযোজ্যতাকে সাধারণ সরলরেখা দ্বারা নির্দেশ করা হইয়াছে। অবশ্য পরমাণুর মধ্যে সংযোগকারী ইলেকট্রন-জোড়া একটি বা উভয় পরমাণু হইতেই উদ্ভূত হউক না কেন, তাহাতে বন্ধন-শক্তির কোনরূপ তারতম্য ঘটে না এবং এই কারণে স্থানাংকিক সমযোজ্যতা ও সাধারণ সমযোজ্যতা মূলতঃ অভিন্ন এবং বিশেষ কোন উদ্দেশ্য ব্যতীত সাধারণভাবে উহাদের মধ্যে কোনরূপ পার্থক্য চিহ্নিত করার প্রয়োজন নাই।

ত্রিযোজী বোরন যৌগে বোরনের সর্ববহিঃস্থ খোলকে ছয়টি ইলেকট্রন থাকে, এবং এই যৌগসমূহ NH_3, PCl_3, ইত্যাদি যে সকল যৌগে অন্ততঃ এক জোড়া অব্যবহৃত ইলেকট্রন আছে তাহাদের সহিত সংযুক্ত হইয়া $H_3N \rightarrow BF_3$, $PCl_3 \rightarrow BCl_3$ ইত্যাদি ধরণের অণু গঠন করে (৬১০ পৃষ্ঠা)। ইহারা স্থানাংকিক সমযোজ্যতার প্রকৃষ্ট উদাহরণ এবং ইহাদের সাধারণতঃ তীর চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

সমযোজী বন্ধনের আংশিক আয়নীয় প্রকৃতি এবং অণুর দ্বিমেরুতা (Partial Ionic Character of Covalent Bonds and Polarity of Molecules): যেহেতু সমযোজী বন্ধনের উদ্ভব ঘটে দুইটি পরমাণুর পারমাণবিক কক্ষকের পারস্পরিক অধিরোপণের ফলে, এবং বিভিন্ন প্রকার পারমাণবিক কক্ষকের আকৃতি ও ত্রিমাত্রিক প্রতিসমতা বিভিন্ন প্রকার, অতএব সহজেই বুঝা যাইতে পারে যে, দুইটি পরমাণুর কক্ষকের পরস্পর অধিরোপণের ফলাফল উভয় পরমাণুর পক্ষেই সমান নাও হইতে পারে; উৎপন্ন কক্ষকের ইলেকট্রন-মেঘের উপর কোন একটি পরমাণু অপর পরমাণু অপেক্ষা অধিকতর প্রভাব বিস্তার করিতে পারে। ইহার অর্থ, পরমাণু দুইটির মধ্যে ইলেকট্রনীয় তড়িৎআধান সমভাবে বণ্টিত নাও হইতে পারে এবং ইহার ফলে সমযোজী বন্ধনটির আংশিক আয়নীয় প্রকৃতির উদ্ভব ঘটিতে পারে। উল্লিখিত কারণে সমযোজী বন্ধনের যে আয়নীয় প্রকৃতির উৎপত্তি ঘটে তাহার যে-কোন প্রান্তিক মান হওয়া সম্ভব, এবং তড়িৎযোজ্যতাকে সমযোজ্যতারই একটি প্রান্তিক রূপ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে। সমযোজী বন্ধনের এইরূপ

আংশিক আয়নীয় প্রকৃতির দরুণ এই ধরণের অণুতে দ্বিমেরু ভ্রামকের উৎপত্তি ঘটে। ইহা ব্যতীত, কোন নির্দিষ্ট প্রকার সমযোজী বন্ধনের দৈর্ঘ্য বন্ধনটির আংশিক আয়নীয় প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল ; এই কারণে বিভিন্ন যৌগের বন্ধন-দৈর্ঘ্যের মধ্যে যথেষ্ট বিভিন্নতা থাকিতে পারে।

সমযোজ্যতার অষ্টক তত্ত্বের অসুবিধা (Difficulties of the Octet Theory of Covalency) : অষ্টক তত্ত্বটি যে সম্পূর্ণ ব্যতিক্রমহীন তাহা নহে। এই তত্ত্বটির সহিত সঙ্গতিহীন কয়েকটি বিষয় নিম্নে আলোচিত হইল।

(ক) অযুগ্ম-সংখ্যক ইলেকট্রন-বিশিষ্ট অণু : পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, NO, NO_2, ClO_2, ইত্যাদি নিতান্তই স্বল্পসংখ্যক কয়েকটি উদাহরণ ব্যতীত অন্যান্য যাবতীয় প্রকার জ্ঞাত রাসায়নিক যৌগে যুগ্মসংখ্যক ইলেকট্রন বর্তমান, এবং প্রকৃতপক্ষে এই তথ্যটি লক্ষ্য করিয়াই লুইস (G. N. Lewis) তাঁহার বিখ্যাত সমযোজ্যতা তত্ত্ব উদ্ভাবনে প্রয়াসী হন। অযুগ্মসংখ্যক ইলেকট্রনবিশিষ্ট এই ধরণের সকল যৌগই এই অর্থে কিছুটা অস্বাভাবিক যে উহারা সকলেই অত্যন্ত সক্রিয়, গাঢ় বর্ণযুক্ত এবং উহাদের প্যারাচৌম্বকীয় ধর্ম বর্তমান। উহাদের স্বাধীন মুক্ত অস্তিত্বের অন্যতম কারণ অবশ্যই সংস্পন্দন ঘটিত স্থায়িত্ববর্ধন প্রক্রিয়া (৬১০ পৃষ্ঠায় ClO_2-র ইলেকট্রনীয় গঠন দ্রষ্টব্য)।

(খ) অসম্পূর্ণ-খোলক-বিশিষ্ট পরমাণু : BF_3 যৌগটি কেন সমযোজী (তড়িৎযোজী নহে) তাহার কারণ পূর্বেই ব্যাখ্যা করা হইয়াছে (৬০২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। কিন্তু এই যৌগে, এবং বস্তুতঃপক্ষে অনেক বোরন যৌগেই বোরন পরমাণুর সর্ব-বহিঃস্থ খোলক অসম্পূর্ণ এবং উহাতে মাত্র ছয়টি ইলেকট্রন থাকে। এই ধরণের যৌগ সাধারণতঃ অতিমাত্রায় সক্রিয় প্রকৃতিবিশিষ্ট হইয়া থাকে এবং ইলেকট্রন-গ্রহীতা (৬১৩ পৃষ্ঠা) রূপে কার্য করে ; ইহাদের ইলেকট্রনীয় গঠন এখনও পর্যন্ত বিশেষ স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব হয় নাই।

(গ) পরিবর্ধিত যোজ্যতা-খোলক-বিশিষ্ট পরমাণু : এমন অনেক সুপরিচিত যৌগ আছে, যথা PCl_5, SF_6, OsO_8, ইত্যাদি যাহাদের কেন্দ্রস্থ পরমাণুটির সর্ববহিঃস্থ খোলকে যথাক্রমে দশটি, বারটি ও ষোলটি ইলেকট্রন আছে। আয়োডিন ঘটিত অনেক যৌগেও অষ্টক সূত্র ব্যতিক্রমের এইরূপ উদাহরণ লক্ষ্য করা যায়, যথা আয়োডিন পেন্টা- ও হেপ্টা-ফ্লুয়োরাইড (IF_5, IF_7), ট্রাই-আয়োডাইড আয়ন (I_3^-), ইত্যাদি। কিন্তু প্রথম হ্রস্ব পর্যায়ের অন্তর্ভুক্ত কোন মৌলের ক্ষেত্রেই এইরূপ ঘটে না, কারণ তত্ত্বগত বিচারে দেখা গিয়াছে যে, উহাদের যোজ্যতা কক্ষপথের সর্বাধিক ইলেকট্রন ধারণক্ষমতা হইল আট।

(গ) নিষ্ক্রিয় গ্যাসসমূহের যৌগ: সম্প্রতি ক্রিপ্টন, জেনন ও রেডনের কিছু কিছু রাসায়নিক যৌগ আবিষ্কৃত হইয়াছে। তন্মধ্যে সর্বাধিক সুপরিচিত উদাহরণ হইল XeF_4; জেনন ও ফ্লোরিনের মিশ্রণকে 400°C তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করিয়া 1962 খ্রীষ্টাব্দে সর্বপ্রথম এই যৌগের কেলাসিত লবণ প্রস্তুত করা হইয়াছে। (৩১২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। এই ধরণের যৌগ গঠন অবশ্যই অষ্টক তত্ত্বের সম্পূর্ণ পরিপন্থী, কিন্তু সম্ভবতঃ অপেক্ষাকৃত ভারী নিষ্ক্রিয় গ্যাসের স্বল্প আয়নায়ন বিভব ও ফ্লুয়োরিনের যথেষ্ট অধিক ইলেকট্রন-বন্ধুতার ফলেই এইরূপ ঘটিয়া থাকে।

ইহা হইতে বুঝা যায় যে, অষ্টক তত্ত্ব বা কক্ষক অধিবোপণ সংক্রান্ত স্থূল চিত্ররূপ যদিও বিষয়টি সাধারণভাবে বুঝিবার পক্ষে অবশ্যই যথেষ্ট উপযোগী, কিন্তু প্রকৃতপক্ষে পরমাণুর তরঙ্গবলবিদ্যাভিত্তিক শক্তি-সম্পর্কিত বিভিন্ন তথ্যাদি অনেক বেশী গুরুত্বপূর্ণ।

সংস্পন্দন (Resonance): লুইসের অষ্টক তত্ত্বের সাহায্যে যে কোন যৌগের ইলেকট্রনীয় গঠন লেখা যাইতে পারে। কিন্তু অনেক ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে, একই অণুকে একাধিক বিকল্প ইলেকট্রনীয় সংকেত দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে এবং তন্মধ্যে কোন্ গঠনটি সঠিক তাহা নির্ধারণের সমস্যা দেখা দেয়।

পাউলিং তরঙ্গবলবিদ্যার ভিত্তিতে এই সমস্যাটির এইরূপ সমাধান করেন যে, এই ধরণের ক্ষেত্রে অণুটির প্রকৃত অবস্থা-নির্দেশক তরঙ্গ-অপেক্ষকটি সম্ভবপর বিভিন্ন গঠনসমূহের তরঙ্গ-অপেক্ষকের সরলরৈখিক সমবায়ে এমনভাবে গঠিত হয় যাহাতে শক্তির ন্যূনতম মান পাওয়া যায়। এইরূপ শক্তির ন্যূনতম মানে পৌঁছানর ফলে সংগঠক গঠনসমূহের গড় অপেক্ষা প্রকৃত অণুটি অপেক্ষাকৃত অধিক স্থায়ী প্রকৃতি-বিশিষ্ট হইয়া থাকে। উপরন্তু, সংগঠক গঠনগুলি যতই পরস্পরের অধিকতর সদৃশ হইবে, প্রকৃত অণুটি ততই অধিকতর স্থায়ী হইবে।

সম্ভবপর একাধিক বিভিন্ন ইলেকট্রনীয় গঠনের যেরূপ সুষ্ঠু সমন্বয়ের ফলে অণুর শক্তির ন্যূনতম মান পাওয়া যায়, অর্থাৎ অণুটির স্থায়িত্ব বৃদ্ধি পায়, অণুর প্রকৃত অবস্থাবোধক সেই বৈশিষ্ট্যকে পাউলিং নামকরণ করেন **সংস্পন্দন**। অণুর প্রকৃত অবস্থাকে সম্ভবপর বিভিন্ন গঠনগুলির **সংস্পন্দন সংকর** (Resonance hybrid) বলা হয়, অথবা কিছুটা ভিন্নভাবে বলা হইয়া থাকে যে, অণুটি দুই বা ততোধিক ইলেকট্রনীয় গঠনের মধ্যে সংস্পন্দিত হইতেছে। অবশ্য, এই সংস্পন্দনশীল গঠনগুলির নিজস্ব কোন স্বাধীন অস্তিত্ব নাই। উপরন্তু, সংস্পন্দনের ফলে বন্ধন-দৈর্ঘ্যের প্রায়শঃই সংকোচন ঘটে।

ওজোন অণু নিম্নলিখিত দুইটি সংস্পন্দনশীল গঠনের সমন্বয়ে উৎপন্ন বলিয়া মনে করা হয় :

$$:\ddot{O}-\ddot{O}=\ddot{O}: \qquad :\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{O}.$$

এই গঠনদ্বয় পরস্পর সদৃশ এবং ইহার ফলে অণুটির স্থায়িত্ব আরও বৃদ্ধি পায় ; ওজোন অণুর স্থায়িত্বের ইহা অন্যতম কারণ। সংস্পন্দনের ফলেই ওজোনের দুইটি O—O বন্ধন পরস্পর সম্পূর্ণ অনুরূপ বলিয়া মনে হয় এবং প্রত্যেকটি বন্ধন এক বন্ধন ও দ্বি-বন্ধন উভয়েরই বৈশিষ্ট্য সমন্বিত।

স্পষ্টভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, সংস্পন্দনের অর্থ ইহা নহে যে, ওজোনে উপরোক্ত দুই প্রকার অণু পরস্পর সাম্যাবস্থায় রহিয়াছে ; প্রকৃতপক্ষে ওজোনে সকল অণুই একই প্রকার এবং ইহা এই দুইটি রূপের এমন ধরণের সমন্বয়ে উৎপন্ন যাহাতে অণুর প্রকৃত অবস্থা উপরোক্ত প্রত্যেকটি গঠন অপেক্ষাও অধিকতর স্থায়ী হয়। একটি রূপক আলোচনা করিলে বিষয়টি সম্ভবতঃ অধিকতর স্পষ্টভাবে বুঝা যাইতে পারে। সবুজ কাঁচের মধ্য দিয়া দৃষ্টিপাত করিলে উহাকে হলুদ ও নীল কাঁচের সমন্বয় বলিয়া মনে হয় ; সুতরাং, সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে, সবুজ বর্ণ হলুদ ও নীল বর্ণের মিলিত ফল, এবং অনুরূপভাবে, অণুর প্রকৃত অবস্থা বিভিন্ন সংগঠক সংস্পন্দনশীল গঠনসমূহের সমন্বয় মাত্র।

সংস্পন্দনের তিনটি প্রধান বৈশিষ্ট্য হইল :

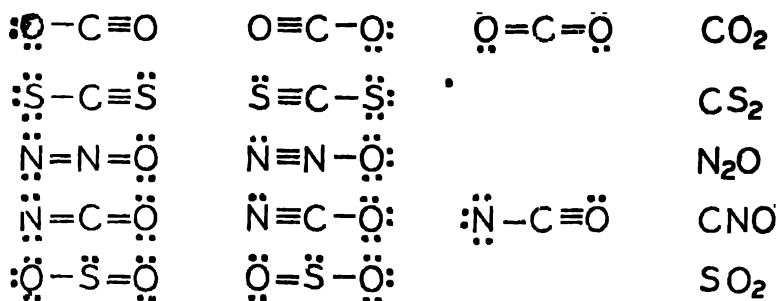
(ক) সংস্পন্দনশীল গঠনসমূহের যে কোনটি অপেক্ষা প্রকৃত অণুর স্থায়িত্ব কিছু বেশী হইয়া থাকে। ইহাব অর্থ, অণুটির দহন-বিক্রিয়া বা হাইড্রোজেন-সংযোজন বিক্রিয়ায় সংস্পন্দনশীল গঠনগুলির যে-কোনটির ভিত্তিতে যত তাপ উদ্ভূত হওয়া উচিত বলিয়া গণনা করা যায় প্রকৃতপক্ষে তদপেক্ষা কম তাপ উদ্ভূত হয়।

(খ) বন্ধন-দৈর্ঘ্য সাধারণতঃ প্রমাণ মান অপেক্ষা কম হইয়া থাকে।

(গ) বন্ধন-ক্রমের পরিবর্তন ঘটে, অর্থাৎ কোন C-C বন্ধন বিশুদ্ধ একবন্ধনের পরিবর্তে আংশিক দ্বি-বন্ধনের বৈশিষ্ট্য প্রাপ্ত হইতে পারে। ইহাব ফলে আবর্তনের স্বাধীনতা ক্ষুণ্ণ হয় এবং অণুটির সমতলীয় আকৃতি লাভ করিবার প্রবণতার উদ্ভব ঘটে।

সংস্পন্দনের উল্লিখিত বৈশিষ্ট্যগুলি বিউটাডায়ীন, $CH_2=CH-CH=CH_2$ -এর ক্ষেত্রে নিয়ে আলোচনা করা হইতেছে। বিউটাডায়ীন অণুতে ইথিলীন ধরণের দুইটি দ্বি-বন্ধনের অস্তিত্বের ভিত্তিতে উহার হাইড্রোজেন-সংযোজনে তাপের যে মান

তত্ত্বগতভাবে গণনা করা যায় প্রকৃত মান তদপেক্ষা কিছু কম ; বস্তুতঃপক্ষে, উল্লিখিত গঠন অপেক্ষা অণুটির প্রকৃত অবস্থার স্থায়িত্ব প্রায় 3.5 কিলোক্যালরি পরিমাণ বেশী; ইহাই অণুটির সংস্পন্দন শক্তি (resonancc energy)। দ্বিতীয়তঃ, সাধারণ C-C বন্ধন-দৈর্ঘ্য 1.54Å হইলেও বিউটাডায়ীনের কার্বন-কার্বন বন্ধন-দৈর্ঘ্যের মান 1.46Å। তৃতীয়তঃ, বিউটাডায়ীনের C-C বন্ধনের আংশিক দ্বি-বন্ধন বৈশিষ্ট্য আছে। সংস্পন্দনের আর একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত হইল বেঞ্জিন ; ইহার প্রধান দুইটি সংস্পন্দনশীল গঠন পরস্পর সদৃশ বলিয়া ইহার সংস্পন্দন শক্তির মান যথেষ্ট বেশী প্রায় 39 কিলোক্যালরি। সংস্পন্দনের ফলে বেঞ্জিন অণু সমতলীয় আকৃতি প্রাপ্ত হয় এবং সকল কার্বন-কার্বন বন্ধনদৈর্ঘ্যের মান পরস্পর সমান (1.39Å) হইয়া দাঁড়ায় (C=C বন্ধন-দৈর্ঘ্য 1.34Å অপেক্ষা বেশী এবং C–C বন্ধন-দৈর্ঘ্য 1.54Å অপেক্ষা কম)। সুতরাং বেঞ্জিনে সকল কার্বন-কার্বন বন্ধন পরস্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন এবং আংশিক দ্বি-বন্ধন প্রকৃতি-বিশিষ্ট।

:Ö–C≡O	O≡C–Ö:	Ö=C=Ö	CO_2
:S̈–C≡S̈	S̈≡C–S̈:		CS_2
N̈=N=Ö	N̈≡N–Ö:		N_2O
N̈=C=Ö	N̈≡C–Ö:	:N̈–C≡Ö	CNO^-
:Ö–S̈=Ö	Ö=S̈–Ö:		SO_2

জৈব যৌগে সংস্পন্দনের অস্তিত্ব প্রায়শঃই লক্ষ্য করা যায় ; $RCOO^-$-আয়নে অক্সিজেন পরমাণু দুইটির অভিন্নতা ইহার অতি সরল দৃষ্টান্ত। সংস্পন্দনের কয়েকটি উদাহরণ উপরে প্রদত্ত হইল। CO_2-এর ক্ষেত্রে লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, প্রথম দুইটি সংস্পন্দনশীল রূপ পরস্পর সদৃশ বলিয়া তৃতীয় রূপটি অপেক্ষা উহাদের গুরুত্ব অপেক্ষাকৃত অধিক।

সংস্পন্দনতত্ত্ব ভৌত-রসায়নের ক্ষেত্রে ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হইয়া থাকে এবং বহু তথ্য ইহার দ্বারা ব্যাখ্যাত হয়, যদিও ক্রমশঃই এইরূপ ধারণার সৃষ্টি হইতেছে যে, সংকর-বন্ধন ও ইলেকট্রনের অনির্দিষ্ট অবস্থানতত্ত্ব আরও স্পষ্ট চিত্র অঙ্কনে সক্ষম।

হাইড্রোজেন বন্ধন (Hydrogen Bond) : হাইড্রোজেন পরমাণু যদিও মূলতঃ একযোজী, কিন্তু বহু বিভিন্ন প্রকার তথ্যাদি হইতে আপাতদৃষ্টিতে মনে হয় যে, কোন কোন যৌগে উহা বাহ্যতঃ দ্বিযোজী পরমাণু রূপে কার্য করে। কোয়াটারনারী অ্যামোনিয়াম হাইড্রক্সাইডের তুলনায় অ্যামোনিয়াম হাইড্রক্সাইডের অতি মৃদু ক্ষারীয় প্রকৃতি ব্যাখ্যা করিবার উদ্দেশ্যে সর্বপ্রথম এইরূপ ধারণার সহায়তা লওয়া হইয়াছিল। অ্যামোনিয়া জলের সহিত সংযুক্ত হইয়া সমযোজী NH_4OH অণু গঠন করে যাহা অতি স্বল্প মাত্রায় আয়নায়িত হয়।

$$NH_3+H_2O \rightleftarrows H_3N\,.\,HOH \rightleftarrows [NH_4]^++OH^-$$

$H_3N..HOH$ যৌগে একটি হাইড্রোজেন পরমাণু মূলতঃ দ্বিযোজী পরমাণুর ন্যায় আচরণ করে, এবং এই H পরমাণুটি অক্সিজেন ও নাইট্রোজেন পরমাণুর মধ্যে H-বন্ধন বা H-সেতু গঠন করে বলা হয়। কোয়াটারনারী অ্যামোনিয়াম যৌগ, যথা, $N(CH_3)_4OH$ যৌগে এই ধরণের সেতু গঠিত হওয়া সম্ভব নহে এবং এই কারণেই এই ধরণের যৌগ যথেষ্ট মাত্রায় আয়নায়িত হয় এবং উহাদের তীব্রতা প্রায় কস্টিক সোডার সহিত তুলনীয়।

হাইড্রোজেন বন্ধন দুই ধরণের হইতে পারে, যথা—

(i) আন্তঃ-আণবিক (Intra-molecular) H-বন্ধন, অর্থাৎ দুইটি পৃথক পৃথক অণুর মধ্যে গঠিত হাইড্রোজেন বন্ধন ; এবং,

(ii) অন্তঃ-আণবিক (Inter-molecular) H-বন্ধন, অর্থাৎ একই অণুর দুইটি পরমাণুর মধ্যে গঠিত হাইড্রোজেন বন্ধন।

আন্তঃ-আণবিক H-বন্ধন গঠন : এই ধরণের হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠনের জন্যই HF, H_2O, বিভিন্ন প্রকার অ্যালকোহল, ইত্যাদির যুক্ত-অণু গঠনের প্রবণতা দেখা দেয়। H-বন্ধন গঠনের ফলে F—H-এর দুই বা বহুসংখ্যক অণু পরস্পর সংযুক্ত হইয়া শৃঙ্খলাবদ্ধ অবস্থায় থাকে, নিম্নের (*i*) নং চিত্র দ্রষ্টব্য ; লক্ষ্য করিতে হইবে যে, F—H...H-এর আকৃতি সরলরৈখিক, কিন্তু H—F...H কোণের মান 140^0। জল বিভিন্ন মাত্রার যুক্ত-অণু প্রকৃতিবিশিষ্ট ; বরফের গঠন (*ii*) নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। হাইড্রোজেন-বন্ধনের ফলে জলের যুক্ত-অণু প্রকৃতির উৎপত্তি হেতু ষষ্ঠ শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত অন্যান্য মৌলের হাইড্রাইডসমূহ, যথা H_2S, H_2Se ও H_2Te অপেক্ষা জলের স্ফুটনাংক অস্বাভাবিক বেশী হইয়া থাকে। একাধিক জল-অণুর মধ্যে আন্তঃ-আণবিক হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠনের ফলেই জলের বিভিন্ন প্রকার অস্বাভাবিক ধর্ম লক্ষ্য করা যায়।

সমসংখ্যক কার্বন পরমাণুবিশিষ্ট কিটোন অপেক্ষা এনল (enol) ধরণের জৈব-যৌগের স্ফুটনাংক বেশী হওয়ার কারণও এই একই প্রকার, অর্থাৎ হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠন এবং তাহার ফলে যুক্ত-অণু প্রকৃতির উৎপত্তি। অ্যাসেটিক অ্যাসিড ((*iii*) নং চিত্র) বা অন্যান্য ফ্যাটি অ্যাসিডের দ্বি-অণু গঠনও এই একই কারণে ঘটিয়া থাকে। জীব-রসায়নের ক্ষেত্রেও হাইড্রোজেন-বন্ধনের ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ, কারণ বিভিন্ন প্রকাব প্রোটিন ও নিউক্লিক অ্যাসিডের সাংগঠনিক রূপ (জীবন্ত কোষের বিবিধ কার্যকলাপ ও প্রোটিন প্রস্তুতির নিয়ন্ত্রক জিন্-এর সাংগঠনিক মূল একক হইল বিভিন্ন প্রকার নিউক্লিক অ্যাসিড) হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠনের উপর বহুলাংশে নির্ভরশীল ; এইসকল ক্ষেত্রে সাধারণতঃ N—H .O ধরণের হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠিত হইয়া থাকে।

(*i*) *Hydrofluoric Acid*

(*ii*) *Water*

(*iii*) *Acetic Acid*

(*iv*) *O-nitrophenol,*

(*v*) *Salicylaldehyde*

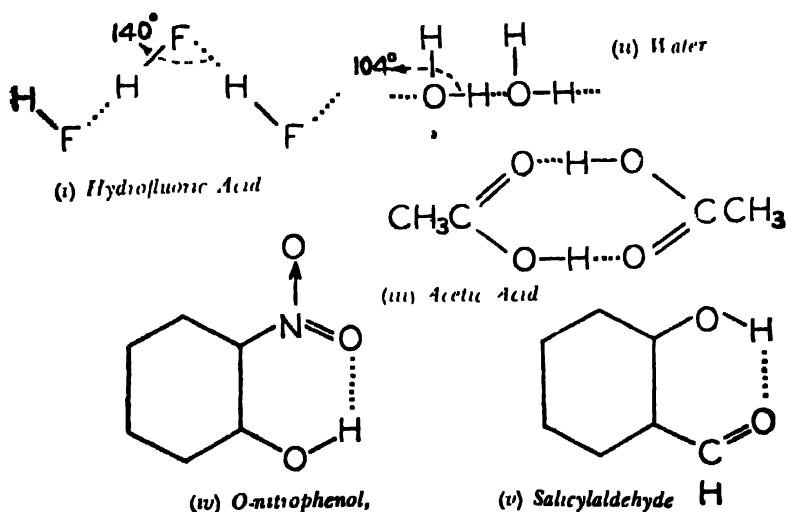



Fig 140—হাইড্রোজেন-বন্ধনের উদাহরণ

অন্তঃ-আণবিক H-বন্ধন গঠন : জৈব রসায়নের কিছু কিছু অস্বাভাবিক ধরণের তথ্যাদি, বিশেষতঃ অর্থো-যৌগসমূহের বিভিন্ন প্রকার ভৌত ধর্মের এই ধরণের হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠনের ভিত্তিতে সহজেই ব্যাখ্যা করা যায়। উদাহরণস্বরূপ, Ortho-নাইট্রোফেনল (এবং হ্যালোজেন ঘটিত অর্থো-ফেনলসমূহ) ও স্যালিস্যালডিহাইড সহজেই স্টীম-উদ্বায়ী, কিন্তু প্যারা-সমাবয়বী যৌগগুলি এইরূপ নহে ; হাইড্রোজেন-বন্ধনের মাধ্যমে ষড়ভূজাকার চক্র গঠনের ভিত্তিতে

অতি সহজেই ইহার ব্যাখ্যা করা সম্ভব (*iv*) ও (*v*) নং চিত্র দ্রষ্টব্য]। এই একই কারণে অন্যান্য সমাবয়বী যৌগের তুলনায় অর্থো-যৌগের স্ফুটনাংক কম এবং দ্রবণীয়তা অপেক্ষাকৃত বেশী হইয়া থাকে।

লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, হাইড্রোজেন-বন্ধনের উৎপত্তি ঘটে কেবলমাত্র অতিমাত্রায় তড়িৎ-ঋণাত্মক পরমাণুর মধ্যে পারস্পরিক বন্ধন গঠনের উদ্দেশ্যে, যথা F, O, N এবং কোন কোন ক্ষেত্রে Cl। কোন কোন বিজ্ঞানী এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, A—H—B হাইড্রোজেন-বন্ধনটি প্রকৃতপক্ষে A..H—B ও A—H . B এই দুইটির সংস্পন্দন সংকর। কিন্তু এই ধারণা গ্রহণীয় নহে এই কারণে যে, প্রায় ক্ষেত্রেই লক্ষ্য করা যায় যে হাইড্রোজেন পরমাণুটি A ও B-এর সঠিক মধ্যস্থলে অবস্থান করে না। আবার, হাইড্রোজেন পরমাণুটি দুইটি সমযোজী বন্ধন গঠন করিতেছে, এই ধারণাও তত্ত্বগত কারণে গ্রহণ করা যাইতে পারে না। সাধারণতঃ মনে করা হয় যে, হাইড্রোজেন বন্ধনের উৎপত্তি ঘটে স্থিরবৈদ্যুতিক কারণে; প্রোটনটির ধনাত্মক তড়িৎ-আধান হেতু উহা তীব্র তড়িৎ-ঋণাত্মক পরমাণুটির অব্যবহৃত ইলেকট্রন জুটিকে আকর্ষণ করে এবং এইভাবে পরমাণু দুইটির মধ্যে হাইড্রোজেনের মাধ্যমে সংযোগ সাধিত হয়। হাইড্রোজেন-বন্ধন, অবশ্য, অত্যন্ত দুর্বল ধরণের বন্ধন; সাধারণ সমযোজী বন্ধনের বন্ধন-শক্তি মোটামুটিভাবে 50 হইতে 100 কিলোক্যালরি, কিন্তু হাইড্রোজেন বন্ধনের বন্ধনশক্তি সাধারণতঃ মাত্র 4 হইতে 10 কিলোক্যালরি হইয়া থাকে।

প্রশ্নমালা

1. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(i) পারমাণবিক সংখ্যা, (সংজ্ঞা, উপযোগিতা ও পরীক্ষামূলক নির্ধারণ) (ii), আইসোটোপ, (iii) যোজ্যতা-ইলেকট্রন, (iv) ইলেকট্রনীয় সংকেত, (v) সংস্পন্দন, ও (vi) হাইড্রোজেন-বন্ধন।

2. যোজ্যতাসংক্রান্ত আধুনিক মতবাদ আলোচনা কর।

3. তড়িৎযোজ্যতা ও সমযোজ্যতা বলিতে কি বুঝায়? পারমাণবিক গঠনের পরিপ্রেক্ষিতে পরিবর্তনশীল যোজ্যতা সম্পর্কে একটি সংক্ষিপ্ত আলোচনা কর।

4. নিম্নলিখিত অণু ও আয়নগুলির ইলেকট্রনীয় গঠন লিখ :— (ক) $CHCl_3$, C_3H_8, H_2S, Na_2O (খ) $LiCl$, CaO, $KMgF_3$, BH_4^-, S_3^-, O_2^-, NH_4^+, NO_3^- এবং কোন্‌টি তড়িৎযোজী ও কোনটি সমযোজী তাহা উল্লেখ কর।

5. আন্তঃ-হ্যালোজেন যৌগের অণু যুগ্মসংখ্যক পরমাণু দ্বারা গঠিত, কিন্তু পলিহ্যালাইড আয়নের সংগঠক পরমাণু সংখ্যা অযুগ্ম—লুইসের সমযোজ্যতা তত্ত্বের ভিত্তিতে ইহার কারণ ব্যাখ্যা কর।

সমাপ্ত

নির্ঘণ্ট